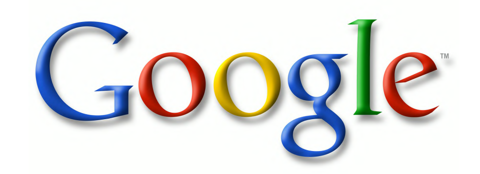
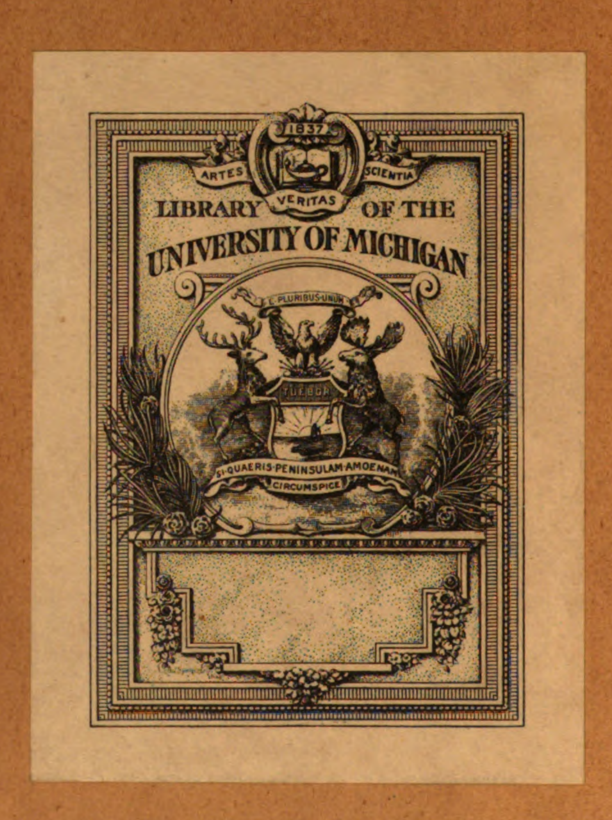
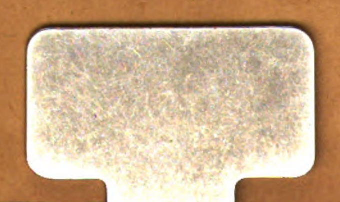





1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

Elektrochemie und Gewerbestatistik

für das Jahr

1900.

XLVI. Jahrgang oder Neue Folge XXXI. Jahrgang.

Bearbeitet von

Dr. Ferdinand Fischer
Professor an der Universität in Göttingen.

(Jahrgang I bis XXV von R. v. Wagner.)

---

2. Abtheilung: Organischer Theil.

Mit 87 Abbildungen.

Leipzig
Verlag von Otto Wigand.
1901.

Inhalt.

I. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; organisch.

(Seite 1 bis 282.)

(* bedeutet mit Abbildungen.)

II. Gruppe.

Nahrungs- und Genussmittel.

(Seite 283 bis 444.)

III. Gruppe.

Faserstoffe, Färberei.

(Seite 445 bis 535.)

IV. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

(Seite 536 bis 588.)

Kurze Bezeichnungen der benutzten Zeitschriften.

Acetylen (Halle)	*Acetyl.*
Analyst (The) (London)	*Anal.*
Annalen der Landwirthschaft	*Ann. Landw.*
— der Physik und Chemie (Wiedemann)	*Ann. Phys.*
— für Gewerbe und Bauwesen (Glaser)	*Ann. Glaser*
Annales agronomiques	*Ann. agr.*
— de chimie et de physique	*Ann. chim.*
— des Mines (Paris)	*Ann. min.*
— industrielles (Paris)	*Ann. ind.*
Apothekerzeitung (Berlin)	*Apoth.*
Archiv der Pharmacie	*Arch. Pharm.*
— für Hygiene	*Arch. Hygiene*
Archives de pharmacie	*Arch. ph.*
Bayrisches Brauer-Journal (Nürnberg)	*B. Brauer.*
Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt (München)	*Bayer. Ind.*
Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie	*Beibl. Phys.*
Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch (Wien)	*Bergh. J.*
Berg- und hüttenmännische Zeitung (Leipzig)	*Berghzg.*
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	*Ber. deutsch.*
— der österr. Gesellschaft z. Förder. d. chem. Industrie	*Ber. österr.*
Blätter für Zuckerrübenbau (Berlin)	*Bl. Zucker.*
Böhmische Bierbrauer (Der)	*Böhm. Bier.*
Brewer's Journal (The)	*Brew. J.*
Bulletin de l'Académie royale de Belgique	*Bull. Belg.*
— de l'Association belge des Chimistes	*Bull. Assoc.*
— de la Société chimique de Paris	*Bull. chim.*
— - - - d'Encouragement (Paris)	*Bull. encourag.*
— - - - ind. de Mulhouse	*Bull. Mulh.*
— - - - ind. de Rouen	*Bull. Rouen.*
— - - - de l'industrie minérale (St. Etienne)	*Bull. min.*
— - - Station agricole exp. de Gembloux	*Bull. Gembl.*
Bulletinul Soc. de Sciinte Fizice Bucuresci	*Bull. Fizice.*
Centralblatt für Bakteriologie, 2. Abtheil.	*C. Bakt.*
— für die Textilindustrie (Berlin)	*Centr. Text.*
Chemical News (The) (London)	*Chem. N.*
— Trade Journal	*Chem. Trad.*
Chemikerzeitung	*Chemzg.*
Chemische Industrie (Die)	*Chem. Ind.*
Chemisches Centralblatt	*Chem. Centr.*
Chemische Revue	*Chem. Rev.*
Comptes rendus (Paris)	*C. r.*
Comptes rendus de la Société de l'industrie minérale (St. Etienne)	*C. miner.*
Corps gras industriels (Les)	*Corps gras*

Deutsche Bierbrauer	*D. Bierbr.*
— Chemikerzeitung	*D. Chemzg.*
— Kohlenzeitung	*D. Kohlen.*
— Zuckerindustrie (Die) (Berlin)	*D. Zucker.*
Dingler's polytechnisches Journal	*Dingl.*
Elektrochemische Zeitschrift	*Elektrochem.*
Elektrotechnische Zeitschrift (Berlin)	*Elektrotechn.*
Engineer (London)	*Engineer*
Engineering (London)	*Engineering*
— and Mining Journal (New-York)	*Eng. Min.*
Färberzeitung	*Färbz.*
Fischer's Jahresbericht ü. d. Leistungen d. chem. Technologie	*J.*
Gambrinus (Wien)	*Gambr.*
Gastechniker (Wien)	*Gastechn.*
Gasworld (The) (London)	*Gasw.*
Gazzetta chimica italiana	*Gazz. ital.*
Génie civil (Le) (Paris)	*Génie*
Gerber (Der)	*Gerber*
Glückauf (Essen)	*Glf.*
Hopfenlaube (Die)	*Hopfenl.*
Hopfenzeitung (Allgemeine)	*Hopfzg.*
Industries & Iron (London)	*Industries.*
Iron Age (The) (New-York)	*Ironag.*
Iron and Coal Trades Review	*Iron Coal*
Jern-Kontorets Annaler (Stockholm)	*Jernk.*
Journal des fabricants de sucre et des destillateurs	*J. sucre.*
— de pharmacie et de chimie	*J. pharm.*
— der russisch phys.-chemischen Gesellschaft	*J. russ.*
— für Gasbeleuchtung	*J. Gasbel.*
— für Landwirthschaft	*J. Landw.*
— für praktische Chemie	*J. prakt.*
— of Gaslighting	*J. Gaslight.*
— of the American Chemical Society (Easton)	*J. Amer.*
— of the Chemical and Metallurgical Society of South Africa (Johannesburg)	*J. Metall.*
— of the Chemical Society	*J. Soc.*
— of the Franklin Institute (Philadelphia)	*J. Frankl.*
— of the Society of Arts	*J. Arts*
— of the Society of Chemical Industry (London)	*J. Chemical*
— of the Society of Dyers and Colourists	*J. Colour.*
— of the Iron and Steel Institute	*J. Iron*
Landwirthschaftliche Jahrbücher (Berlin)	*Landw. Jahrb.*
— Versuchsstation (Die)	*Landw. Vers.*
Liebig's Annalen der Chemie	*Lieb. Ann.*
Metallotechnische Revue (Berlin)	*Metall. Rev.*
Milchzeitung	*Milchzg.*
Mittheilungen a. d. Königl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin	*M. Berlin.*
— des bayrischen Gewerbemuseums	*M. bayer. G.*
— der Oesterr. Versuchsstation f. Brauerei in Wien	*M. Brauer.*
— des Technologischen Gewerbemuseums (Wien)	*M. Wien.*
Monatshefte für Chemie	*Monat. Chem.*
Monatsschrift für Textilindustrie (Leipziger)	*M. Textil.*
Moniteur scientifique (Paris)	*Mon. sc.*
Montan-Industrie-Zeitung (Ungarische)	*Montan*
Oesterreichs Wollen- und Leinenindustrie	*Oesterr. Woll.*
Oesterreichische Chemikerzeitung (Wien)	*Oesterr. Chemzg.*
— Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	*Oesterr. Bergh.*

Oesterreichisch-Ungar. Zeitschrift für Zuckerindustrie (Wien)	*Oesterr. Zucker.*
Papierzeitung (Berlin)	*Papierzg.*
Pharmaceutische Centralhalle	*Ph. Centrh.*
— Rundschau (New-York)	*Ph. Rundsch.*
— Zeitung (Berlin)	*Pharmzg.*
— — für Russland	*Ph. Russ.*
Polytechnisches Centralblatt (Berlin)	*Pol. C.*
Proc. of the Royal Soc. of London	*Proc.*
Protokolle des Petersburger polytechnischen Vereins	*Prot. Petersb.*
Revue de chimie industrielle (Paris)	*Rev. ind.*
— de chimie analytique appliquée (Paris)	*Rev. anal.*
— universelle des Mines (Lüttich)	*Rev. univ.*
Rigasche Industriezeitung	*Riga Indzg.*
School of Mines Quarterly	*School Min.*
Schwäbische Bierbrauer (Der)	*Schwäb. Bier.*
Seifenfabrikant (Der) (Berlin)	*Seifenf.*
Société industrielle du Nord de la France	*Soc. France*
Sprechsaal (Der)	*Sprechs.*
Stahl und Eisen (Düsseldorf)	*Stahleisen*
Stazioni sperimentali agrarie italiane (Rom)	*Staz. ital.*
Stevens Indicator (The) (Hoboken)	*Stevens*
Sucrerie indigène (La)	*Sucr. ind.*
— belge	*Sucr. belg.*
Sugar cane	*Sugar*
Technische Blätter (Prag)	*Techn. Bl.*
Technologiste (Le)	*Technol.*
Technology Quarterly (Boston)	*Techn. Q.*
Tekniske Forening (Copenhagen)	*Tekn. For.*
Teknisk Tidskrift	*Tekn. Tids.*
Textile Colorist (Philadelphia)	*Text. Color.*
— Manufacturer	*Text. Man.*
Thonindustriezeitung	*Thonzg.*
Transact. of the American Inst. of Mining Engineers	*Transact.*
Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch	*Trudy russk.*
Verhandlungen des Vereins zur Beförderung d. Gewerbfleisses	*Verh. Gewerbfl.*
Veröffentlichungen des Kaiserl. Gesundheitsamtes	*Ver. Gesundh.*
Vierteljahrsschrift (Deutsche) für öffentliche Gesundheitspflege	*V. öffent.*
Weinlaube (Die)	*Weinlaube*
Western Brewer (The) (Chicago)	*West. Br.*
Wochenblatt für Papierfabrikation (Bieberach)	*W. Papier.*
Wochenschrift für Brauerei	*W. Brauer.*
Zeitschrift für angewandte Chemie	*Z. angew.*
— für analytische Chemie	*Z. anal.*
— für anorganische Chemie	*Z. anorg.*
— für Carbidfabrikation und Acetylenbeleuchtung	*Z. Carbid.*
— für physikalische Chemie	*Z. physik.*
— für physiologische Chemie	*Z. physiol.*
— für Biologie	*Z. Biol.*
— für Hygiene	*Z. Hyg.*
— für angewandte Mikroskopie	*Z. Mikrosk.*
— für öffentliche Chemie	*Z. öffentl.*
— für das gesammte Brauwesen	*Z. Brauw.*
— für Spiritusindustrie	*Z. Spirit.*
— für Zuckerindustrie in Böhmen	*Z. Böhmen*
— des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches	*Z. Zucker.*
— des Vereins akadem. geb. Zuckertechniker	*Z. akad.*

Zeitschrift	(allgemeine) für Bierbrauerei und Malzfabrikation	*Z. Bierbr.*
—	für die gesammte Kälteindustrie	*Z. Kälte.*
—	für die gesammte Kohlensäure-Industrie	*Z. Kohlensäure*
—	für comprimirte und flüssige Gase	*Z. Gase*
—	für Elektrochemie	*Z. Elektr.*
—	des Vereins deutscher Ingenieure	*Z. Ingen.*
—	des Oberschlesischen Berg- und Hüttenvereins	*Z. Oberschl.*
—	für praktische Geologie	*Z. Geol.*
—	der deutschen geologischen Gesellschaft	*Z. geologisch.*
—	für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen	*Z. Bergh.*
—	für Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel	*Z. Unters.*

Abkürzungen der Maasse, Gewichte u. s. w.

Meter	*m*	Hektokilogr. (100 k)	*hk*
Centimeter	*cm*	Kilogramm	*k*
Millimeter	*mm*	Gramm	*g*
Cubikmeter	*cbm*	Milligramm	*mg*
Hektoliter	*hl*	Hektowärmeeinh. (100 w)	*hw*
Liter	*l*	Wärmeeinheit	*w*
Cubikcentimeter	*cc*	Meterkilogramm	*mk*
Tonne (1000 k)	*t*	Pferdestärke	*Pf.*

I. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; organisch.

Alkoholpräparate und organische Säuren.

Die Darstellung von Methylalkohol und Formaldehyd geschieht nach G. Glock (D. R. P. Nr. 109014) durch Oxydation von Methan oder methanhaltigen Gasgemischen mittels Luft oder Sauerstoffs, unter Benutzung von Kupfer, Bimsstein oder Asbest oder Mischungen derselben als Contactmasse. — Durch eine mit körnigem, durch Reduction von Kupferoxyd erhaltenem Kupfer gefüllte, auf dunkle Rothglut (etwa 600°) erhitzte Röhre wird eine Mischung gleicher Raumtheile Methan und Luft geleitet. Das Reactionsproduct wird gekühlt, durch Wasser gewaschen, wieder mit ungefähr demselben Raumtheil Luft wie das erste Mal vermischt, durch eine zweite Röhre über dunkelroth glühende Contactmasse geleitet, gekühlt und gewaschen und dieses so oft wiederholt, bis das Gemisch an Methan erschöpft ist. Dadurch, dass man die Luft dem Methan nicht auf einmal, sondern von Anfang an beimischt, wird die Reactionstemperatur gemässigt. Nur in den ersten Röhren reicht die Reactionswärme aus, die Contactmasse ohne äussere Wärmezufuhr im Glühen zu erhalten; beim Passiren der weiteren Röhren sind die Gase durch das Auswaschen der gebildeten Oxydationsproducte und durch die weitere Luftzufuhr schon so verdünnt, dass Wärmezufuhr von aussen nöthig wird. Aus dem Waschwasser wird auf bekannte Weise der Methylalkohol und Formaldehyd gewonnen. — Es bildet sich bei Anwendung von Platin als Contactmasse keine Spur Methylalkohol oder Formaldehyd. — Verwendet man an Stelle reinen Methans Gasgemische, Koksofen- oder Leuchtgas oder etwa Gasquellen aus Kohlen- und Petroleumgebieten, so arbeitet man in derselben Weise. Der beigemengte Wasserstoff und das Kohlenoxyd werden zuerst oxydirt. Zur Verbrennung des Wasserstoffes kann man in der ersten Röhre als Contactmasse Platin verwenden, da es bei entsprechender Kühlung der Glühröhre die Oxydation des Wasserstoffes schon bei niedriger Temperatur, bei 177°, ermöglicht, ohne dass das Methan angegriffen würde.

Nach dem Zusatz D. R. P. Nr. 109015 erhält man Aethylalkohol, Acetaldehyd und Essigsäure aus Aethan. — Man

leitet eine Mischung von ungefähr gleichen Raumtheilen Aethan und Luft über eine glühende Contactmasse, die aus Kupfer, Bimsstein, Asbest oder Kupferoxydasbest, jedoch nicht aus Platin oder Platinasbest bestehen darf. Dann wird das Gasgemisch durch Wasser gewaschen, von Neuem mit dem ungefähr gleichen Volumen Luft gemischt, abermals durch eine Röhre über glühende Contactmasse geleitet, wieder mit Wasser gewaschen und dieses so oft wiederholt, bis das Gas an Aethan erschöpft ist. Zu den Röhren, in welchen die Reactionswärme nicht ausreicht, die Contactmasse im Glühen zu erhalten, muss von aussen Wärme zugeführt werden. Aus den Waschwässern werden auf bekannte Weise die Reactionsproducte Aethylalkohol, Acetaldehyd und Essigsäure genommen. Auch bei Aethan ist hervorzuheben, dass bei Anwendung von Platin als Contactmasse ausser Kohlensäure und Wasser keine Oxydationsproducte erhalten werden. — Verwendet man an Stelle reinen Aethans äthanhaltige Gasgemische, so arbeitet man in derselben Weise. Der beigemengte Wasserstoff wird am leichtesten und bei niedrigster Temperatur oxydirt. Zu diesem Zweck kann man in der ersten Röhre Platin als Contactmasse verwenden. Bei Anwendung concentrirten Sauerstoffs muss dem Procentgehalt entsprechend die dem Aethan beizumischende Menge geändert werden.

Zur Herstellung von Jodoform wird nach M. Otto (D. R. P. Nr. 109 013) ein Gemisch von Jodkalium, Alkohol und Alkalicarbonat mit Ozon behandelt. Das ganze im Jodkalium enthaltene Jod wird durch das Ozon in Freiheit gesetzt und verbindet sich mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff zu Jodoform. Zur Bildung reiner Jodoformkrystalle kann man eine Mischung von Jodkalium und Alkohol mit 30 Proc. Wasser bei einer Temperatur von ungefähr 50° mit Ozon behandeln, und zwar in Gegenwart eines Alkalis oder eines Alkalicarbonats. — Man kann anstatt Jodkalium auch andere Jodverbindungen, z. B. die von der Ausschöpfung des Kelp oder Varech herstammende Mutterlauge für die industrielle Gewinnung von Jodoform verwenden. — Man bringt z. B. in einen Bottich die folgende Mischung:

Wasser	100 k
Alkohol	300 „
Natriumcarbonat	10 „
Jodkalium	55 „

Man erwärmt das Gemisch auf 50° und leitet durch die Flüssigkeit einen ozonhaltigen Gasstrom, bis die ganze Menge Jodkalium zersetzt ist. Das Jodoform krystallisirt an den Wänden des Behälters und innerhalb der Flüssigkeit in reinem Zustande aus.

Zur Herstellung von Schwefelsäuredimethylester, $SO_2(OCH_3)_2$, lässt die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 113 239) rauchende Schwefelsäure bei mittlerer Temperatur auf Methylalkohol einwirken und unterwirft das Reactionsgemisch im Vacuum der Destillation. 400 Th. rauchende Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt werden unter gutem Rühren und unter

Kühlung bei 30 bis 40° in 100 Th. Methylalkohol eingetragen. Das Reactionsgemisch wird dann bei etwa 20 mm im Vacuum destillirt. Der überdestillirte Schwefelsäuredimethylester wird mit verdünnter Sodalösung gewaschen und kann zur weiteren Reinigung erforderlichenfalls nochmals im Vacuum destillirt werden.

Die Darstellung von Isopropylalkohol und Pinakon geschieht nach E. Merck (D. R. P. Nr. 113 719) durch die elektrolytische Reduction von Aceton in saurer oder alkalischer wässeriger Lösung. Aceton wird in verdünnter Schwefelsäure (oder einer anderen Mineralsäure) oder auch in verdünnter Alkalilauge gelöst. Die Lösung bringt man in den durch ein Diaphragma abgetrennten Kathodenraum eines Elektrolysirapparates, dessen Anodenraum verdünnte Säure bez. Alkalilauge enthält. Als Kathoden verwendbar sind Metalle und Kohle, von Metallen vorzugsweise Blei, als Anoden ausser Kohle alle unlöslichen Metalle. — Statt mit Säure oder Lauge kann man auch mit einer Alkalisalzlösung im Kathoden- und Anodenraum arbeiten. Da man dann jedoch auf der einen Seite des Diaphragmas im Verlaufe des Processes eine saure und auf der anderen eine alkalische Flüssigkeit erhält, so ist in Anbetracht der hierdurch bedingten grösseren Inanspruchnahme des Diaphragmenmaterials die ersterwähnte Arbeitsweise vorzuziehen. — Man ist bezüglich der Mengenverhältnisse von Aceton, Wasser und Säure (bez. Alkali) natürlich an keine bestimmten Grenzen gebunden, insoweit sich nicht eine zu grosse Concentration der Säure im Kathodenraume durch die Zersetzlichkeit des Acetons selbst verbietet, während andererseits die Abnahme der Leitfähigkeit bei Abnahme der vorhandenen Säuremenge auch nach unten hin eine Grenze steckt. — Zu bemerken ist noch, dass saure Lösungen bei weitem bessere Ausbeuten, besonders an Pinakon, als alkalische Lösungen geben. — Als vortheilhaft hat sich folgende Zusammensetzung erwiesen:

A. Für saure Lösungen:

Kathodenlauge	9,0 k	Aceton,
	5,7 „	Schwefelsäure, 66° B.,
	16,5 „	Wasser;
Anodenlauge	1,0 „	Schwefelsäure, 66° B.,
	10,0 „	Wasser.

B. Für alkalische Lösungen:

Kathodenlauge	5,6 k	Aceton,
	1,0 „	Natriumhydroxyd,
	21,0 „	Wasser;
Anodenlauge	3,0 „	Natriumhydroxyd,
	10,0 „	Wasser.

(Hier muss während des Processes Natronlauge zur Anodenlauge zugegeben werden.)

Man elektrolysirt mit 4 A. auf 1 qdc Kathodenfläche, jedoch sind sowohl höhere, wie geringere Stromdichten auch mit Erfolg verwendbar. — Die Abscheidung des Isopropylalkohols und des Pinakons aus der Kathodenlauge geschieht mittels kohlensauren Kalis, wobei man die

sauren Laugen vorher mit Natriumhydroxyd oder einem anderen Alkali oder Erdalkali abstumpfen kann. Statt der Potasche sind natürlich auch andere wasserbindende Substanzen, z. B. wasserfreies Kupfersulfat, Kalk, Baryt u. s. w. verwendbar. Die mechanisch von der wässerigen Lauge getrennte Lösung von Pinakon in Isopropylalkohol wird der fractionirten Destillation unterworfen, bei welcher das Pinakon zuletzt übergeht. Man erhält so bei der Elektrolyse saurer Lösungen ungefähr 40 k Isopropylalkohol und 20 k Pinakon aus 100 k Aceton, bei der Elektrolyse alkalischer Lösungen aus 100 k Aceton ungefähr 30 k Isopropylalkohol und nur sehr wenig Pinakon. — Isopropylalkohol und Pinakon konnten bisher praktisch nur durch Reduction von Aceton mittels metallischen Natriums erhalten werden, eine Darstellungsweise, die wenig ausgiebig, theuer und wegen ihrer Gefährlichkeit nicht in grösserem Maassstabe ausführbar ist. Das beschriebene elektrolytische Verfahren, das in jedem beliebigen Maassstabe ausgeführt werden kann, ist einfach, billig und ergiebig und gestattet nunmehr die Darstellung dieser bislang für praktische Verwendung zu kostspieligen Verbindungen in beliebigen Mengen zu verhältnissmässig geringem Preise.

Gewinnung von Aceton. Nach J. L. Hawliczek (D. R. P. Nr. 114 196) werden Retorten mit Holzblöcken beschickt, welche vorher in einen Kalkbrei eingetaucht sind, wobei sich der Kalk auf den Blöcken in einer dünnen Schicht abgesetzt hat. Die Holzblöcke müssen vollständig von dieser Kalkschicht umgeben sein. Die sich in den Holzblöcken bei der Destillation entwickelnden Dämpfe sollen die Kalkschicht durchstreichen, wobei die Umsetzung des Kalkes in essigsauren Kalk stattfindet und bei entsprechend hoher Temperatur die Zersetzung in Aceton und kohlensauren Kalk vor sich gehen soll. Sobald alle Essigsäure ausdestillirt ist, ist der nunmehr in Holzkohle verwandelte Holzblock von einer losen Schicht kohlensauren Kalkes umgeben, der in der Regel von selbst abfällt. Das Destillat wird in bekannter Weise behandelt, worauf neben dem Aceton Theer sowie Methylalkohol sich ergeben. An Stelle von Kalk können auch andere alkalische Erden oder die Verbindungen gewisser schwerer Metalle zum Umkleiden des Holzblockes mit Vortheil Verwendung finden. Die für die Ausführung des Verfahrens erforderliche Temperatur richtet sich nach dem verwendeten Umkleidungsmaterial und beträgt bei Baryt ungefähr 300°, bei Kalk und Magnesia ungefähr 500°. Als Umkleidungsmaterial ist Kalk wegen seiner Billigkeit vorzuziehen. Versuche haben ergeben, dass die am vortheilhaftesten angewendeten Schwermetalle Oxyde oder Carbonate oder Acetate von Blei oder Zink sind. Bleiacetate zersetzen sich bei 240 bis 250° vollständig in Aceton und Bleicarbonat, und Zinkacetat zersetzt sich bei 220 bis 240° vollständig in Aceton und Zinkcarbonat. Die Bildung der Essigsäure erfolgt bei der trockenen Destillation des Holzes, in der gewöhnlichen Art ausgeführt bei 280 bis 350°. Da die Zersetzungstemperatur der Acetate von Blei und Zink niedriger ist wie die Bildungstemperatur der Essigsäure aus dem Holze, so bilden die

Verbindungen dieser Schwermetalle, selbst in geringer Menge zur Umkleidung des Holzes angewendet, ein zweckdienliches Material, um eine Umwandlung der Essigsäure in Aceton zu bewirken. — Die Zersetzungstemperaturen der Acetate der alkalischen Erden liegt höher wie die der Schwermetalle. Essigsaurer Baryt zersetzt sich bei 300° in Aceton und Baryumcarbonat. Essigsaure Magnesia zersetzt sich bei 500° in Aceton und Magnesiumcarbonat. Essigsaurer Kalk zersetzt sich bei 470° in Aceton und Calciumcarbonat. Diese Stoffe müssen daher den Holzblock in einer etwas dickeren Schicht umkleiden, um eine vollständige Umsetzung der Essigsäure in Aceton zu ermöglichen. Versuche, im grossen Maassstabe ausgeführt, sollen eine 93proc. Umsetzung der Essigsäure in Aceton ergeben haben.

Darstellung von Oxalaten der Alkalien geschieht nach M. Goldschmidt (D. R. P. Nr. 111 078) durch Erhitzen eines Gemisches von Formiaten der Alkalien mit den Carbonaten derselben. Das Formiat wird innig mit Soda gemischt (zweckmässig 4 Th. krystallisirtes ameisensaures Natron und 5 Th. Soda); die Mischung wird bei Anwendung kleiner Mengen im Glaskolben, bei Anwendung grösserer Mengen in eisernen, der gleichmässigen Erwärmung halber vortheilhaft mit Rührern versehenen eisernen Gefässen in einem auf 400 bis 410° erhitzten Bade erwärmt. Abschluss der Luft ist nöthig, zumal dieser gestattet, den entweichenden Wasserstoff abzuleiten und durch Wasser streichen zu lassen, um den Gang der Reaction zu beobachten. Das entweichende Gas kann unter Umständen weiter benutzt bez. aufgefangen werden. — Die Bildung der Oxalate durch Erhitzen der Formiate geht ziemlich schnell von statten; sie ist gewöhnlich in etwa 30 bis 45 Minuten beendet. Die Wasserstoffentwickelung ist zeitweise sehr lebhaft. Hört letztere auf, so ist die Reaction beendet. Die Reactionsmasse enthält alsdann Oxalat und Carbonat, deren Trennung bei der grossen Verschiedenheit der Wasserlöslichkeit der beiden Salze leicht ausgeführt werden kann. Man verwendet zweckmässig Wasser von einer Temperatur von 33°, da dieses bekanntlich für Soda die grösste Leistungsfähigkeit besitzt, und nimmt von solchem Wasser etwa die doppelte Menge der vorhandenen Soda. Die erhaltene Sodalösung wird zur Trockne verdampft. Die trockene Soda dient als Zusatz bei weiteren Operationen. Das von der Soda befreite oxalsaure Natron, welches vollkommen weiss ist, kann auf Oxalate und Oxalsäure in bekannter, in den Oxalsäurefabriken üblicher Weise mit Kalkmilch weiter verarbeitet werden.

Zur Gewinnung von Kaliumbitartrat aus Weinrückständen wird nach Th. Gladyss (D. R. P. Nr. 116 090) die durch Auslaugen mit Salzsäure erhaltene Lösung mit Natriumbisulfat allein oder unter Zusatz eines Kaliumsalzes behandelt. Man stellt zunächst eine salzsaure Lösung her, welche kalt mit den in Weinrückständen enthaltenen weinsauren Salzen gesättigt ist. Andererseits bereitet man im Voraus eine möglichst concentrirte Lösung von Natriumbisulfit (35 bis 36° Bé.).

Durch einen vorgängigen Versuch im Laboratorium wird die Menge Bisulfit bestimmt, welche man anwenden muss, um die Fällung des in den weinsauren Flüssigkeiten vorher bestehenden Kaliumbitartrats zu erlangen. Dann mischt man die salzsauren Flüssigkeiten und die Natriumbisulfitlösung in einem geschlossenen, mit mechanischem Rührwerk versehenen Gefäss. Die Fällung des Kaliumbitartrats vollzieht sich sehr rasch. Dieses Bitartrat wird gewaschen, ausgeschleudert und getrocknet. — Wenn man das in den weinsauren Flüssigkeiten enthaltene Calciumtartrat in Kaliumbitartrat umwandeln will (um in einer einzigen Operation eine grössere Ausbeute an Kaliumbitartrat zu erlangen), so setzt man den zu behandelnden Flüssigkeiten ein lösliches Kaliumsalz (vorzugsweise Chlorkalium) und ferner proportional dem Chlorkalium eine neue Menge Natriumbisulfit zu. Dieser Zusatz von löslichem Kaliumsalz und von Bisulfit ruft einen reichlichen Niederschlag von Bitartrat hervor, der sich dem vorher in den weinsauren Flüssigkeiten bestehenden zugesellt. — Zu 10 hl salzsaurer Flüssigkeit, die in der Kälte mit weinsauren Salzen gesättigt ist, 21° Bé. zeigt und 150 k Calciumtartrat und 72 k Kaliumbitartrat enthält, setzt man 4 hl Bisulfit von 36° Bé. Das Ergebniss ist 60 bis 63 kg Bitartrat von 98 Proc. Die Mutterlauge dieser Operation wird mit einem Dampfstrahl behandelt, um die schwefligsauren Gase auszutreiben, und die zurückbleibenden weinsauren Salze werden durch Zusatz von Kalk in Calciumtartrat umgewandelt. — Ebenso wie bei der ersten Verfahrensweise beginnt man damit, eine salzsaure Lösung darzustellen, die in der Kälte mit weinsauren Salzen gesättigt ist. Andererseits bereitet man Kalkhydrat in Pulverform und eine wässerige Lösung von schwefliger Säure, die 5 bis 6° Bé. zeigt. Man bestimmt durch einen vorgängigen Versuch im Laboratorium die Menge Kalk und darauf die Menge schwefliger Säure, die man anwenden muss, um die grösste Ausbeute des in den salzsauren Flüssigkeiten vorher bestehenden Bitartrates zu erlangen. Dann beginnt man damit, den pulverförmigen Kalk zuzusetzen. Das Mischen geschieht in einem geschlossenen, mit mechanischem Rührwerk versehenen Gefäss. Man stellt das Umrühren ein, wenn man sieht, dass das gebildete Calciumtartrat keine Kalkklümpchen mehr enthält. Alsdann fügt man die bestimmte Menge schwefliger Säure zu und rührt noch einige Zeit hindurch um. Das körnige Kaliumbitartrat wird gewaschen, ausgeschleudert und getrocknet. — Wenn man das in den salzsauren Flüssigkeiten enthaltene Calciumtartrat in Kaliumbitartrat umwandeln will (um in einer einzigen Operation eine grössere Ausbeute an Bitartrat zu erlangen), setzt man den zu behandelnden Flüssigkeiten ein lösliches Kaliumsalz (vorzugsweise Chlorkalium) zu. Ausserdem fügt man eine zusätzliche, dem eingeführten Kaliumsalz proportionale Menge Kalkhydrat zu. Dieser Zusatz von Kaliumsalz und von ergänzendem Kalk ruft einen reichlichen Niederschlag von Bitartrat hervor, der sich dem in den weinsauren Flüssigkeiten vorher bestehenden beigesellt. — Man setzt z. B. zu 10 hl salzsaurer Flüssigkeit, die in der Kälte mit weinsauren Salzen gesättigt ist, 21° Bé.

zeigt und 150 k Calciumtartrat und 72 k Kaliumbitartrat enthält, 40 k pulverförmiges Kalkhydrat und sodann 3 hl schwefliger Säure von 5° Bé. zu. Man erhält dieselben Ausbeuten und die Mutterlauge wird in derselben Weise behandelt, wie bei der ersten Verfahrungsweise angegeben ist.

Zur Darstellung der gemischten Anhydride der Ameisensäure mit anderen aliphatischen Säuren lässt man nach A. Béhal (D. R. P. Nr. 113165) wasserfreie Ameisensäure auf die Anhydride der betreffenden Säuren einwirken, entfernt die frei gewordene aliphatische Säure durch Extraction mit Petroleumäther oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel und rectificirt das Reactionsproduct im Vacuum. — Ameisenessigsäureanhydrid stellt man durch Vermischen gleicher Molecüle wasserfreier Ameisensäure und Essigsäureanhydrid dar. Durch Kühlung sorgt man dafür, dass die Temperatur nicht über 50° steigt. Die Bildung des gemischten Anhydrids tritt sofort ein. Das Ameisenessigsäureanhydrid ist in Petroläther nur wenig löslich. Durch Ausschütteln des Reactionsproductes mit diesem Lösungsmittel lässt sich daher der grösste Theil der gebildeten Essigsäure entfernen. Der im Petroläther unlösliche Antheil besteht aus dem gemischten Anhydrid. Dieses lässt sich durch wiederholte fractionirte Destillation im Vacuum reinigen, wobei man sich, um Zersetzung zu vermeiden, einer stark gekühlten Vorlage bedient. — Ameisenpropionsäureanhydrid erhält man beim Vermischen gleichmolecularer Gewichtsmengen von Propionsäureanhydrid und wasserfreier Ameisensäure. Es findet merkliche Erwärmung statt, und das so erhaltene Gemisch gibt alle Reactionen des Ameisenpropionsäureanhydrids. Im luftleeren Raume siedet es ohne Zersetzung; unter gewöhnlichem Drucke dagegen zersetzt es sich unter Kohlenoxydentwickelung. — Ameisenisovaleriansäureanhydrid entsteht in der beschriebenen Weise, nur ist die Wärmeentwickelung nicht so lebhaft. — Ameisenisobuttersäureanhydrid wird in analoger Weise dargestellt. Diese gemischten Anhydride der Ameisensäure mit aliphatischen Säuren sind zur vortheilhaften Verwendung in der Industrie bestimmt, wie zur Darstellung von Formylderivaten der Alkohole (für die Zwecke der Parfümerie, Destillerie, der Bonbonfabrikation u. s. w.) oder von Formylderivaten des Ammoniaks oder substituirten Ammoniaks (anwendbar in der Pharmacie u. s. w.).

Zur Darstellung von Estern und Amiden der Ameisensäure lässt man nach A. Béhal (D. R. P. Nr. 115334) ein gemischtes Anhydrid der Ameisensäure mit einer anderen aliphatischen Säure auf Alkohole, Ammoniak oder substituirte Ammoniake einwirken. Man fügt zu Caprylalkohol etwas mehr wie die moleculare Menge des gemischten Anhydrids hinzu (z. B. des Ameisenessigsäureanhydrids). Die Reaction ist sehr heftig, weshalb man für gute Kühlung Sorge tragen muss. Das Reactionsproduct wird destillirt. Hierbei geht zuerst die Essigsäure über. Aus den höher siedenden Antheilen wird das Caprylformiat

durch Rectification isolirt. Es bildet eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 185 bis 186° unter gewöhnlichem Druck ohne merkliche Veränderung siedet und deren Dichte bei 0° 0,884 beträgt. — In derselben Weise wurde das Caprylformiat dargestellt unter Anwendung von Ameisenisovaleriansäureanhydrid. — Ebenso lassen sich die Ameisensäureester des Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl- u. s. w. Alkohols darstellen. So wurde auch das Hexylformiat dargestellt, und zwar einmal unter Anwendung von Ameisenessigsäureanhydrid, ein ander Mal unter Benutzung von Ameisenpropionsäureanhydrid. — Benzylformiat wird unter denselben Bedingungen erhalten. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 200 bis 203° unter Atmosphärendruck und dem spec. Gew. 1,102 bei 0°, 1,081 bei 23°. Ebenso lässt sich das Allylformiat leicht gewinnen. Die Eigenschaften dieses Körpers sind bereits bekannt. — Ameisensäureester des Zimmtalkohols erhält man bequem durch Einwirkung des Ameisenessigsäureanhydrids auf Zimmtalkohol in der Kälte. Derselbe bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, die in der Kältemischung fest wird und bei ungefähr 0° wieder schmilzt. Die Verbindung siedet unter Atmosphärendruck ohne Zersetzung bei 250 bis 254°. Zu einem Molecül gemischten Anhydrids fügt man nach und nach unter Kühlung die nahezu entsprechende Menge Anilin. Das Reactionsproduct wird mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen. Der ölige Rückstand wird mittels Benzols ausgezogen. Dieses hinterlässt nach dem Verjagen das Formanilid. — Ebenso lassen sich darstellen: Ausgehend vom Methylanilin: das Methylformanilid. Dasselbe schmilzt bei 8°, ist sehr schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich. — Ausgehend vom p-Aethoxyanilin: das Formyl-p-äthoxyanilid. Es schmilzt bei 68,5° und ist in Alkohol sehr leicht löslich, auch von heissem Wasser wird es gelöst. — Ausgehend vom o-Amidophenol: das o-Oxyformanilid. Dasselbe schmilzt bei 129°, ist auch in heissem Benzol nur sehr wenig löslich, löslich dagegen in Alkohol und Alkalien. — Ausgehend vom o-Phenylendiamin: das Methenylphenylenamidin (Schmelzpunkt 167°). — Ausgehend vom Harnstoff: der Formylharnstoff. — Ausgehend vom Phenylhydrazin: das Formylphenylhydrazin.

Vorrichtung zur Schnellessigfabrikation für selbstthätige Zuführung der Flüssigkeit nach A. Mayer (D. R. P. Nr. 105195).

Synthese von organischen Stoffen auf elektrischem Wege untersuchte O. Dony-Hénault (Z. Elektr. 1900, 57). Darnach ist die Jodoformsynthese auf einfach chemischem, sowie auf elektrolytischem Wege nicht der Einwirkung von freiem Jod auf alkalische Lösung von Alkohol zuzuschreiben. Das Jodoform bildet sich secundär, indem Alkohol die unterjodige Säure zersetzt:

$$CH_3CH_2OH + 5HJO = CO_2 + CHJ_3 + 2HJ + 4H_2O.$$

Da die unterjodige Säure wie die unterchlorige Säure offenbar eine äusserst schwache Säure ist, so kann man schliessen, dass die Hypojodite nach der Gleichung

$$NaJO + H_2O = \overset{+}{Na}\overset{-}{OH} + HJO$$

weitgehend hydrolytisch gespalten sein müssen. Das Hypojodit bildet sich nach der Gleichung:

$$\overset{-}{OH} + J_2 = \overset{-}{JO} + \overset{+}{H} + \overset{-}{J}.$$

Die unterjodige Säure ist unbeständig und kann auf zweierlei Weise zerfallen:

$$HJO \longrightarrow JH, HJO_3,$$
$$HJO + C_2H_5OH \rightarrow JH, CHJ_3.$$

Das Maass der Ausbeute an Jodoform hängt daher von der relativen Geschwindigkeit dieser beiden concurrirenden Processe ab. — Diese Hypothese lässt sich ableiten aus der Abwesenheit von jeder anodischen Depolarisation des Jods, wenn man eine Lösung von Kaliumjodid und Soda mit Alkohol versetzt, und der Thatsache, dass eine schwache Depolarisation des Jods durch das Alkalicarbonat stattfindet. Sie wird indirect durch folgende Beobachtungen bestätigt: Die günstigsten Bedingungen für die Bildung des Jodoforms bei der Elektrolyse von Alkalicarbonat und Alkalijodidlösungen in Gegenwart von Alkohol sind auch die vortheilhaftesten für das Entstehen von Unterjodigsäure in Abwesenheit von Alkohol. Die Verlangsamung der Umsetzung der Unterjodigsäure in Jodat durch Zusatz von Jodid oder Jodat im Ueberschuss begünstigt den damit concurrirenden Process der Bildung von Jodoform. Man kann in dem gewöhnlichen chemischen Verfahren die Ausbeute beträchtlich steigern, wenn man der mit Carbonat versetzten Jodlösung Jodid oder Jodat zufügt. In der gewöhnlichen Technik arbeitet man verkehrt, indem man nach jeder Operation das gebildete Jodid und Jodat zerstört. Die Annahme der secundären Bildung des Jodoforms findet eine Bestätigung durch die Darstellung des Jodoforms mittels einer Lösung von Unterjodigsäureanhydrid ohne jede Spur von freiem Jod.

Die Holzdestillation der Neuzeit und die Gewinnung von Essigsäure und Aceton bespricht ausführlich F. A. Bühler (Z. angew. 1900, 155 u. 637). Als Destillationsgefässe dienen gewöhnlich Retorten liegender oder stehender Anordnung von etwa 1 m Durchmesser bei 3 m Länge. Grössere Destillationsgefässe, werden nicht häufig angewendet, da die Meileröfen, wie man derartige Apparate nennt, nicht so rationell arbeiten sollen. Das Höchstmaass der Ausbeute ist bei den üblichen Einrichtungen noch keineswegs erreicht, wie zahlreiche Laboratoriumsversuche ergeben, die stets beträchtlich höhere, oft doppelt so grosse Ausbeutezahlen liefern wie der Fabrikbetrieb. Vervollkommnung der gegenwärtigen Betriebe ist also nicht ausgeschlossen. Bei der angegebenen Grösse der Retorten fasst eine solche 2,3 Raummeter Holz. Diese Menge wird bestenfalls in 12 Stunden abgetrieben, für Füllen und

Entleeren ist eine Stunde zu rechnen. Die Leistungsfähigkeit einer Anlage von 30 Retorten beträgt bei 360 Arbeitstagen demnach 45000 Raummeter. In der Mehrzahl der Fälle wird man dieses Quantum nicht erreichen, da eine längere Destillationszeit als 12 Stunden manchem Praktiker höhere Ausbeuten zu versprechen scheint, so dass 16 Stunden als Norm angesehen werden. Hiernach kann man annehmen, dass 1 Retorte etwa 1000 Raummeter pro Jahr verarbeiten kann. Das Holz wird vor der Verarbeitung in der Regel 1 bis 2 Jahre gelagert, um den Wassergehalt desselben zu erniedrigen. — Nach Beendigung einer Operation wird die Retorte geöffnet, die Kohlen, welche sich in schwacher Rothglut befinden, müssen rasch herausgezogen und in Blechkästen gebracht werden, die man alsdann luftdicht verschliesst. Die Kühlkästen, welche jeweils eine Retortenladung aufnehmen, sind aus 3 bis 4 mm starkem Eisenblech hergestellt und kühlen etwa 36 Stunden aus. Je länger desto besser, denn schnell gekühlte Holzkohle entzündet sich sehr leicht von selbst. — Im Destillir- und Rectificirraum findet die Weiterverarbeitung der Rohsäure statt. Zur Trennung des Methylalkohols von der Essigsäure verwendet man in der Regel gewöhnliche Dreiblasensysteme. Die Essigsäure wird an Kalk gebunden, während der Rohholzgeist auf Rectificirapparaten auf reinen Methylalkohol verarbeitet wird. Die auf den Dreiblasensystemen gewonnene Kalklauge wird in Kalkpfannen eingedampft, bis die Masse teigig wird. Der feuchte essigsaure Kalk enthält immer noch viele theerige Beimengungen, welche durch Rösten entfernt werden. Hierzu dient eine im Kalkdarrenraum liegende Kalkdarre, welche aus einem mit Eisenplatten abgedeckten flachen Heizkanal besteht. Auf die Eisenplatten wird der feuchte Holzkalk geschichtet, flach gestrichen, gewendet und allmählich vorwärtsbewegt. Um zu verhindern, dass durch übermässiges Erhitzen der Kalk unter Acetonbildung sich zersetzt, lässt man denselben mit dem Feuer wandern. Der Gehalt des Graukalks an essigsaurem Kalk wird mit 80 und mehr Proc. verlangt; Graukalk heisst der Kalk von der hellgrauen Farbe, die er gewöhnlich besitzt.

Ein Meilerofen (Fig. 1 bis 4) besteht aus einem eisernen Behälter von 3 m Seitenlänge des quadratischen Grundrisses bei etwa 4,7 m Höhe. Durch diesen Behälter gehen verschiedene Heizrohre, mittels deren dem Holze die nöthige Zersetzungswärme zugeführt wird. *a* ist der Behälter, dessen Obertheil aus etwa 6 mm starkem Eisenblech besteht, während der Untertheil und der Deckel aus 10 mm starkem Bleche hergestellt sind. Der Bequemlichkeit halber kann man den Boden von *a* nach den Entleerungsöffnungen *b* hin abfallen lassen. Die gusseisernen Heizröhren sind gasdicht mit Boden und Deckel verbunden. Ein starkes Gewölbe trägt den Behälter und überdeckt zugleich den Feuerraum. Vom Roste *c* schlägt die Flamme einestheils in die Abzuglöcher *d* der Heizröhren d_1, andererseits umspült sie den Untertheil des Behälters vermittels der Feuerzüge *e* und *f* und durchzieht dann die Rohre e_1 und f_1. Die Heizrohre sind mit Abzugrohren verbunden, in denen Drosselklappen *g* die

Regelung des Feuers und damit den Gang der Verkohlung zu leiten gestatten. Zum Einwerfen des Holzes dienen zwei im Deckel angebrachte Oeffnungen *h*, welche mit Bügel und Druckschraube, mit gewöhnlicher

Fig. 1. Fig. 2.

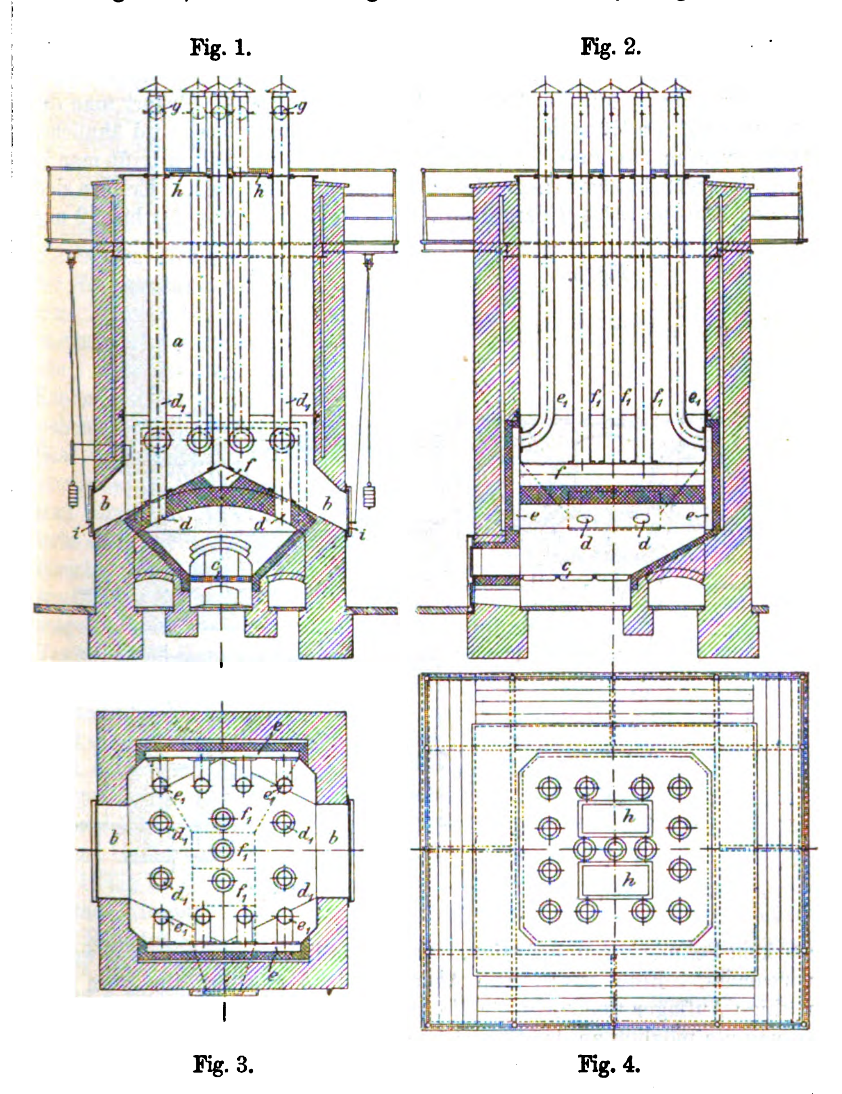
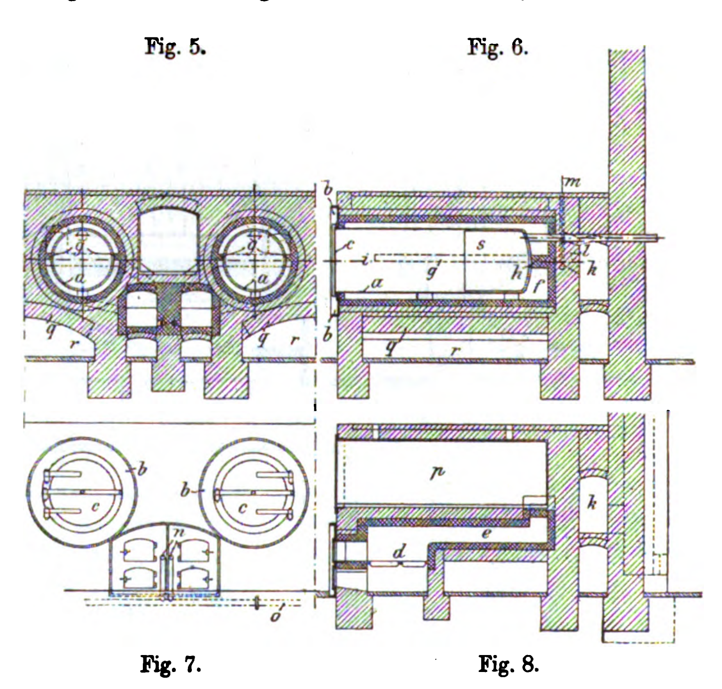


Fig. 3. Fig. 4.

Verschraubung oder mit Keilverschluss versehen sind. Das Gleiche gilt von den Deckeln *i* der Entleerungsöffnungen *b*. Diese Deckel sind der Bequemlichkeit halber durch Gewichte ausbalancirt. Ein Vorzug der Meileröfen ist, dass man in ihnen jedes Material verkohlen kann, während

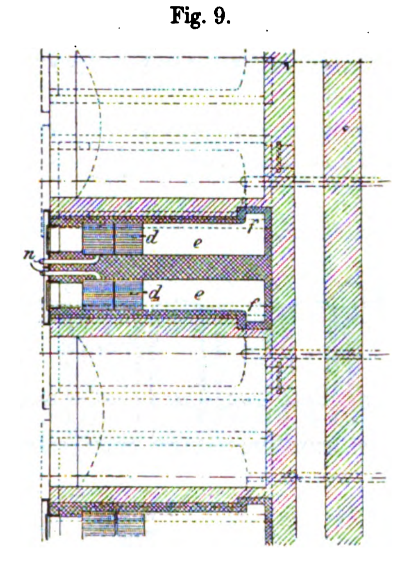
z. B. für Wurzelstockholz Retorten nicht geeignet sind. Um den Ofen nicht zu lange auskühlen zu lassen und keine Kohlen durch Verglimmen zu verlieren, soll das Entleeren und Füllen rasch erfolgen. Die Ausziehthüren sind daher breit, so dass mehrere Arbeiter an jeder Seite Kohlen ziehen können. Um das Holz beim Einwerfen nahe zur Hand zu haben, legt man oben um den Ofen eine Galerie, auf welche dasselbe geschichtet wird. Mittels Aufzug oder schiefer Brücke fördert man das Material auf die Höhe der Galerie. Die Ausbeuten dieser und ähnlicher Oefen werden als gute bezeichnet. In den meisten Fällen trifft man in den Holzverkohlungen liegende oder stehende Retorten. Erstere sind in den Figuren 5 bis 9 dargestellt. Die Retorte *a*, aus 10 bis 12 mm



starkem Schmiedeisen gefertigt, wird neuerdings nur noch geschweisst verwendet. Eine gusseiserne Abdeckplatte *b* gewährt ihr vorn das nöthige Auflager und sorgt für die Abdichtung des Feuerzuges, den man so nah als möglich an den Deckel heranführen muss. Die Platte *b* muss ihrerseits natürlich genügend gelagert und verankert sein. Ein schmiedeiserner Deckel *c*, der in Gelenken hängt und beliebig angepresst werden kann, schliesst die Retorte ab. Als Dichtungsmaterial dient Lehm. Ein kreisrunder Feuerkanal umschliesst in kurzem Abstand die Retorte, die auf seinem Boden geeignet gelagert sein soll. Die Heizgase schlagen vom Rost *d* durch den Fuchs *e* nach hinten, so dass Stichflammenwirkung

nicht zu fürchten ist. Bei *f* treten sie unter die Retorte von hinten ein, bespülen den Untertheil und ziehen nach vorn, da sie durch die beiden Seitenzungen *g* und die verstärkte hintere Trennwand *h* ihren Weg vorgezeichnet finden. Durch die Oeffnungen *i* schlagen die Heizgase aufwärts und eilen, die Retorte von oben beheizend, dem gemeinsamen Rauchkanal *k* zu, mit dem sie durch den Fuchs *l* in Verbindung treten. In *l* ist der Schieber *m* angebracht, der die Intensität der Beheizung regelt. Die beiden Rohre *n*, welche aus der Hauptleitung *o* gespeist werden, führen die in den Condenskästen nicht verflüssigten Destillate, zumeist aus Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Methan u. dgl. bestehend, in die Feuerung. Diese Gase unterhalten die Destillation zum grossen Theil allein, so dass man nur zum Anheizen der Retorte anderweitiges Brennmaterial braucht. Von Steinkohlen genügen pro Charge 30 bis 50 k. Der Raum *p*, welcher mit dünnem Eisenblech ausgeschlagen und mit Thür und Deckenöffnungen versehen ist, dient zum Trocknen von Holz, ebenso die durch die Gewölbe *q* geschaffenen Räume *r*. Diese Trockeneinrichtung hat den Vorzug der Einfachheit und Billigkeit, verursacht aber Löhnungskosten. Zum schnellen Entleeren der Retorte dient ein Einsatzkorb *s*. Wenn derselbe so lang wie die Retorte gemacht wird, dann kann ein Reservekorb jeweils gefüllt werden, wenn der andere gezogen wird; auf diese Weise geschieht das Laden sehr schnell und die Retorte kühlt nicht aus. Eine Holzverkohlung mit 10 stehenden Retorten, entsprechend einer Jahresleistung von 10 000 Rmtr., ist in den Fig. 10 bis 12 (S. 14) enthalten. Die Retorten *a* ruhen auf starken gusseisernen Ringen *b* und werden von unten beheizt. Ein Gewölbe *c* schützt den Retortenboden vor Stichflammenwirkung und lässt die Heizgase durch eine Anzahl Abzuglöcher nach oben entweichen. Durch den Fuchs *d* gelangen die Verbrennungsproducte in den Sammelkanal *e*, von wo sie in die Schornsteine *f* entsteigen. Behufs Leerung einer Retorte ist es erforderlich, dieselbe mit einem Laufkrahn zu heben, und sie entweder nach einem Kühlplatz zu transportiren, oder aber die rasche Entleerung in geeigneter Weise zu bewirken. Wenn man die Kohlen in den Retorten selbst abkühlen lässt, leidet natürlich das Material derselben sehr stark und der Verbrauch ist ein grosser. Zweckmässiger ist es, die Retorte mit dem Laufkrahn, der in dem Gerüst *g* läuft, nach einer

Fig. 9.



Entlademaschine *h* zu transportiren. In diese wird die Retorte eingesetzt, sicher befestigt und nach Abheben des Deckels durch Menschen- oder Maschinenkraft umgelegt. Die Kohlen fallen selbstthätig in die

Fig. 10.

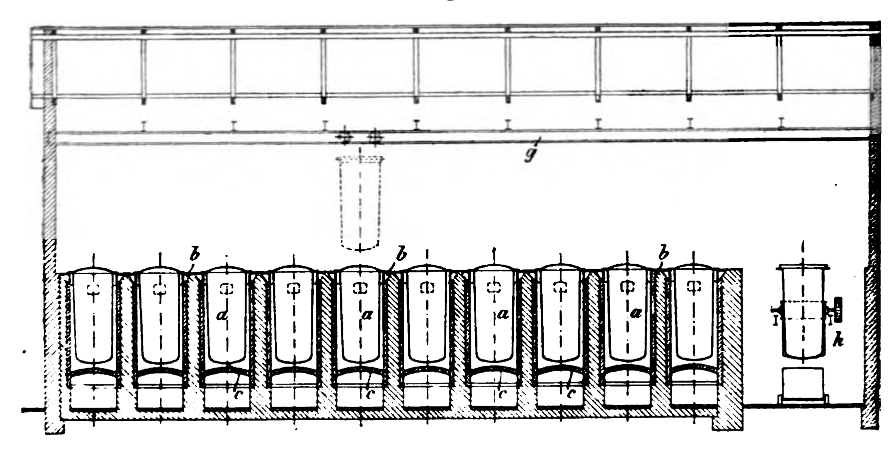
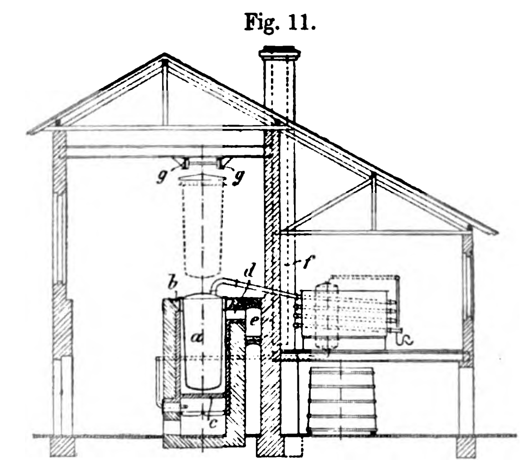


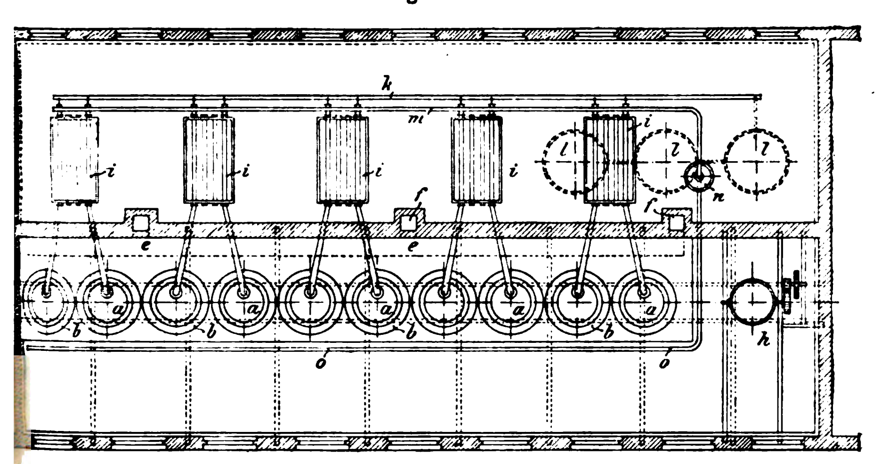
Fig. 11.



Kühlkästen. Die Maschine richtet die Retorte wieder auf und hält sie behufs Füllung in jeder gewünschten Lage fest. Alsdann kann der Deckel wieder aufgesetzt und die Retorte durch den Krahn zurückgebracht werden. — Im Uebrigen ist die Apparatur der Anlage dieselbe wie bei der Anordnung mit liegenden Retorten. Das flüssige Condensat läuft von dem Condenskasten *i* durch die Rinne *k* nach den Absetzbottichen *l*, während die unverdichtbaren Gase durch die Leitung *m* einem Gaskühler *n* zuströmen, um etwa mitgerissene Rohsäuretheilchen noch abzugeben. Von hier strömen die Gase durch Rohr *o* zu den Feuerungen. — Eine etwas abweichende Bauart der Retorteneinmauerung ist in Fig. 13 veranschaulicht. Die Aenderung besteht in einem Vorherd *c* für die Feuerung und einem ringförmigen Abzugs- bez. Sammelkanal *d* für die verbrauchten Heizgase. Wo hochstehendes Grundwasser grössere Ausschachtungen verbietet, mag diese Anordnung brauchbar

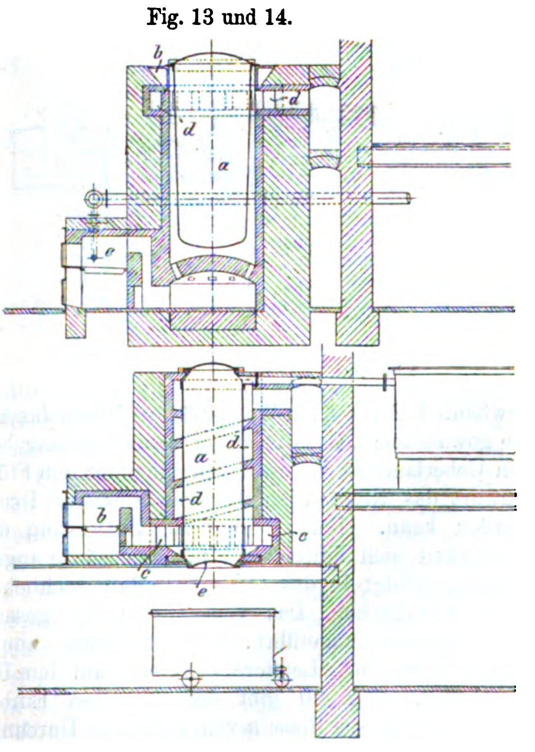
und zweckdienlich sein. Der Sammelkanal *d* bewirkt ein gleichmässiges Beheizen der Retorte. — Eine stehende Retorte, welche nicht gezogen

Fig. 12.



zu werden braucht, zeigt Fig. 14. Die Feuerung besteht in einem Vorherd *b* und einem unteren ringförmigen Vertheilungskanal *c*, von wo die Heizgase in den schraubenförmig die Retorte *a* umkreisenden Feuerzug *d* steigen und alsdann beliebig abgeführt werden. Besondere Sorgfalt ist der Herstellung des unteren Verschlussdeckels *e* zuzuwenden, damit er handlich, zuverlässig und einfach wird. Das Entleeren geschieht in einfachster Weise durch Lösen des unteren Verschlusses, worauf die Kohlen selbst-

Fig. 13 und 14.



thätig in die Kühlkästen fallen. Die Schwierigkeit, welche ein guter Bodenverschluss verursacht, zusammen mit dem starken Verschleiss der Retorte, hervorgerufen durch Stichflammenwirkung an der Eintrittsstelle der Gase, haben dieser Anordnung noch keine sehr grosse Verbreitung gestattet. — Die Vorrichtungen zum Condensiren der Destillationsproducte können beliebigen Systems sein. Als praktisch hat sich der in den Figuren 15 bis 17 angegebene Kühler bewährt. Wie man sieht, ist es ein Röhrenkühler, dessen Kühlrohre in einem Kühlkasten aus 4 bis 5 mm starkem Blech liegen. Die Kühlrohre treten beiderseits aus den Wandungen heraus und werden durch Krümmer miteinander verbunden. Diese Einrichtung hat den Zweck, die Rohre jederzeit leicht reinigen zu können. Sämmtliche mit den scharf sauren Destillaten oder deren Dämpfen in Berührung kommenden Theile bestehen aus Kupfer. Die in der Retorte entwickelten Dämpfe treten durch ein 100 bis 125 mm weites Rohr *a* in den Kühler ein, werden theilweise verdichtet und gelangen zum Ausgangsrohr *b*. Dort trennen sich die unverdichtbaren Gase von der Rohsäure; erstere entweichen durch *c*, letztere durch ein Sackrohr mit Flüssigkeitsverschluss *d* nach der Rinne *e*. Die Gase passiren alsdann noch einen Waschkasten mit Sicherheitsverschluss gegen Explosionen (Fig. 18 und 19). Das Rohr *c* taucht in die Flüssigkeit des Kasten *f* um so viel ein, als man Gasdruck zu haben wünscht,

Fig. 15. Fig. 16. Fig. 18. Fig. 19.

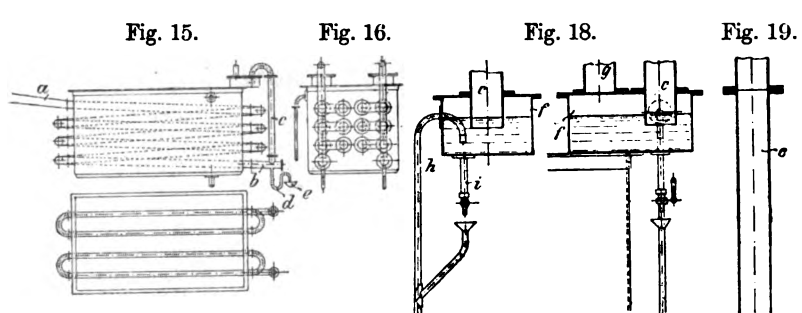
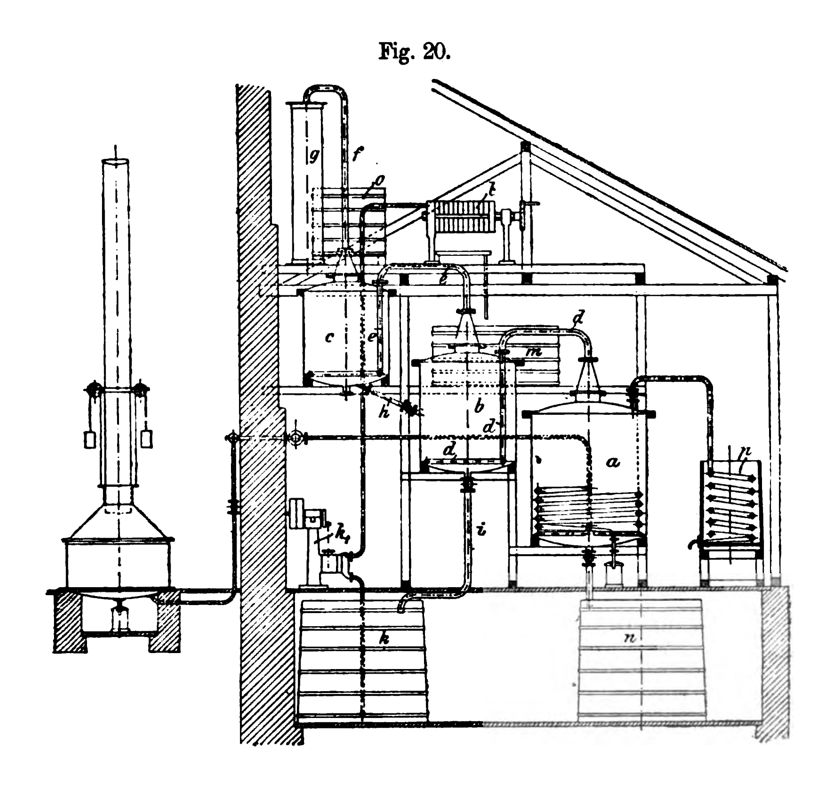


Fig. 17.

gewöhnlich 2 bis 4 cm Wassersäule. Durch das Abzugrohr *g* entweichen die gewaschenen Gase nach der Sammelleitung bez. zu den Feuerungen. Ein Ueberlaufrohr *h*, dessen Einlauf unter den Flüssigkeitsspiegel taucht, regulirt das Niveau, so dass ein gewisser Druck nicht überschritten werden kann. Rohr *i* dient zur Entleerung des Kastens, wenn die Flüssigkeit sich hinreichend mit Essigsäure angereichert hat. Die Abführung erfolgt in das Gerinne. Man rechnet pro Retorte auf etwa 7 qm Kühlfläche. Das vom Gerinne *e* gesammelte Destillat wird Absatzgefässen zugeführt, um den Theer zum Theil von der Rohsäure zu trennen. Letztere wird dann auf dem Dreiblasensystem weiter verarbeitet. Fig. 20 gibt den nöthigen Einblick in den Arbeitsgang. Die grosse Blase *a* von etwa 2 m Durchmesser bei 2,3 m Höhe,

welche mit einer mehrgängigen starken Dampfschlange versehen ist und ausserdem unterhalb derselben eine Schnatterschlange für directe Dampfheizung besitzt, wird aus den Vorrathsbehältern mit Rohsäure gefüllt. Die Blase *b* von 1,7 m Durchmesser bei 1,9 m Höhe und die dritte Blase *c* mit 1,4 m Durchmesser bei 1,6 m Höhe werden mit Kalk-

Fig. 20.



milch und Wasser gefüllt, welche die von der Blase *a* durch Rohr *d* einströmenden Dämpfe aufnehmen. Von *b* steigen die Dämpfe nach *c* durch Rohr *e*, während bei *c* durch *f* nur Wasserdämpfe mit Holzgeistdämpfen vermischt entweichen. Diese werden im Kühler *g* condensirt. Rohr *h* dient zum Entleeren von *c* nach *b* und ist so anzuordnen, dass es vermittels Durchstossen gereinigt werden kann. Durch *i* wird *b* entleert. Aus dem Sammelbottich *k* saugt eine Laugepumpe k_1, welche die Lauge durch eine Filterpresse *l* drückt. Das Filtrat sammelt sich im Bottich *m* und kann den Eindampfpfannen zugeführt werden. Bottich *n* dient zum Sammeln des Rückstandstheeres, Behälter *o* nimmt die Kalkmilch auf. Der Röhrenkühler *p* dient zur directen Gewinnung von Rohessigsäure, um die Lauge in den Kalkpfannen, wenn nöthig, nachsäuern zu können, falls sie nicht gesättigt ist. — Die Einrichtung der Kalkpfannen

ergibt sich aus den Fig. 21 u. 22. Wie man sieht, sind es flache eiserne Pfannen mit linsenförmigem Heizboden für Dampfheizung. Der Dampfeintritt erfolgt bei *a*, der Austritt durch *b*. Boden *c* und Wandung *d* können mit Kupferblech belegt sein. Eine Dunsthaube *e*, welche mit Deckeln *f* und Gegengewichten *g* versehen ist, verhindert den Austritt der Wasserdämpfe in die Betriebsräume. Behufs Füllen und Leeren kann die Haube bequem gehoben werden. Das Röstbett der Kalkdarre besteht aus etwa 20 mm starken Eisenplatten, welche mit Falzen übereinandergreifen; im Uebrigen gewähren die Fig. 23 u. 24 die nöthige Erläuterung. — Die Einrichtungskosten einer Anlage für 30 000 Raummeter Jahresleistung stellen sich bei mittleren Preisen der Materialien auf etwa 280 bis 300 000 Mk. Hiervon kosten die Gebäude 95 000 Mk., Apparate und Maschinen 195 000 Mk. — Eine Rente von mehr wie 15 Proc. des angelegten Kapitals wird nur selten erreicht werden können, besonders günstige Verhältnisse natürlich ausgenommen. Aus Buchenholz erzielt man gewöhnlich 7 bis 8 Proc. Holzkalk, 1 Proc. Methylalkohol, 24 Proc. Holzkohlen, 8 Proc. Theer. Der Rest sind gasförmige Producte, abgesehen von 40 Proc. Wasser. — Eine

Fig. 21.

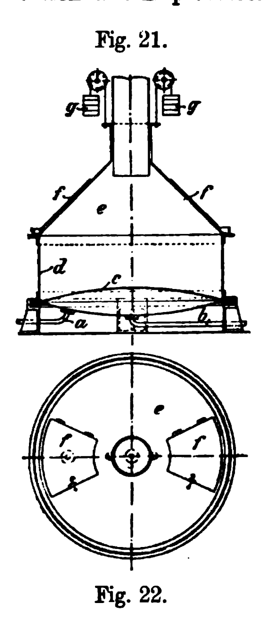
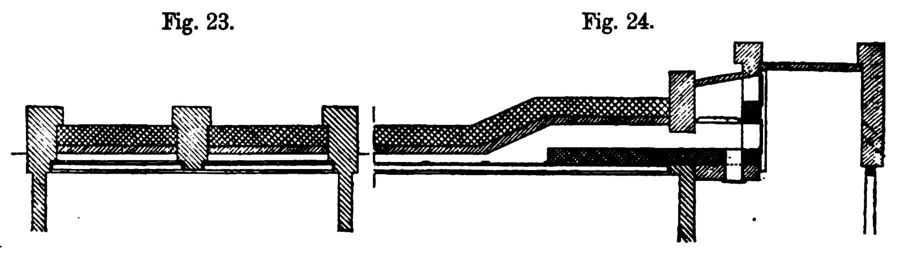


Fig. 22.

Fig. 23. Fig. 24.



gewisse Unsicherheit haftet den Rentabilitätsrechnungen immer an, da das Holz nach dem Raummaass eingekauft wird, die Producte aber nach Gewicht abgesetzt werden. Die Zahlen, welche gewöhnlich gegeben werden, sind also nur annähernd richtig. — Das Gewicht der 30 000 Raummeter in absolut trockenem Zustande (auf den die Ausbeutezahlen sich beziehen) kann 300 . 350 = 105 000 hk eingesetzt werden. Es ergibt sich

Graukalk 8 Proc.	=	8 400 hk
Methylalkohol 1 Proc.	=	1 050
Holzkohlen 24 Proc.	=	25 200
Theer 8 Proc.	=	8 400

Bei einem Marktpreis von 14 Mk. für 100 k Graukalk, 100 Mk. für Methylalkohol und 4 Mk. für Holzkohlen betragen die Einnahmen 323 000 Mk. — Die Verwerthung des Theers ist in rationeller Weise bisher nicht möglich gewesen. Die meisten Verkohlungen verheizen ihn, um ihn überhaupt loszuwerden. Kleinere Posten werden zum Imprägniren von Holz verwendet.

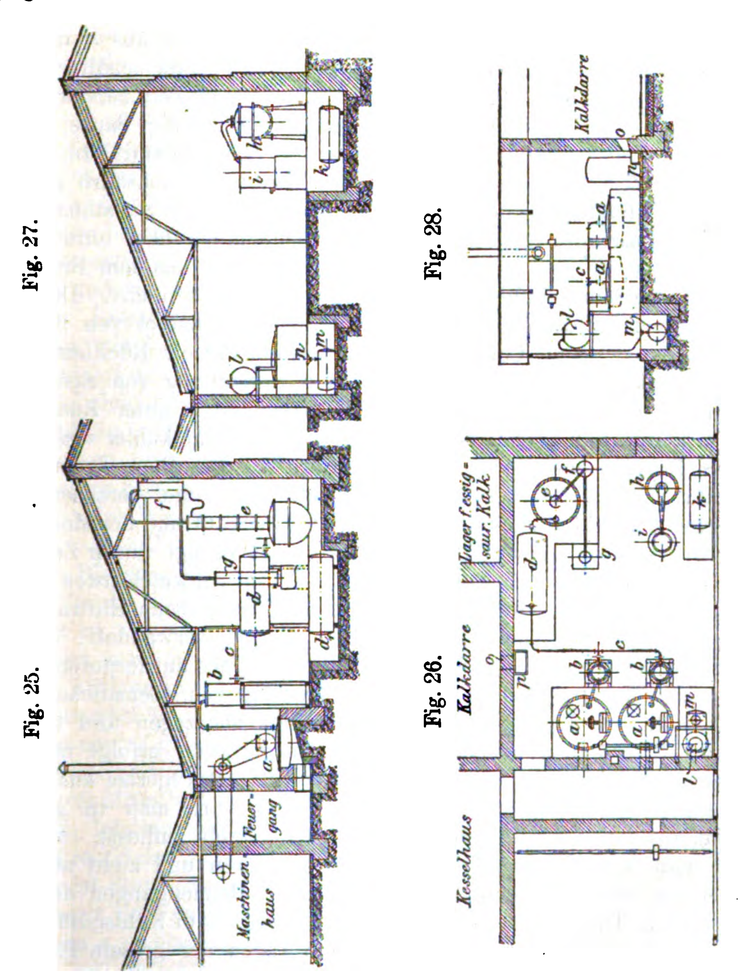


Fig. 27. Fig. 28. Fig. 25. Fig. 26.

In den Fig. 25 bis 28 ist eine Einrichtung für **Essigsäurefabrikation** im Anschluss an eine Holzdestillationsanlage veranschaulicht. Von der Kalkdarre aus wird der geröstete essigsaure Kalk direct durch einen Einwurftrichter *o* in den Vorrathsbehälter *p* geworfen, der zugleich als Messgefäss für eine Charge dient. Die Zersetzung erfolgt in gusseisernen,

mit Rührwerk versehenen, flachen Pfannen *a*, welche mit Mannloch im Deckel und Abzugsrohr, Sicherheitsstutzen und Einlauf für Säure versehen sind. Aus einem Behälter *l* lässt man concentrirte Schwefelsäure durch die Bleirohrleitung *c* einfliessen. Auf 100 Th. essigsauren Kalk rechnet man gewöhnlich 60 Th. Schwefelsäure. Anfangs geht die Zersetzung von selbst von statten und etwa $^1/_6$ der vorhandenen Essigsäure destillirt über. Alsdann ist gelindes Erwärmen nöthig. Das Rührwerk muss beständig gehen. Die Essigsäuredämpfe steigen aus *a* in einen Thonkühler b und fliessen durch c^1 in einen Vorrathsbehälter *d* aus Thon; alle sonstigen Materialien werden in kurzer Zeit zerstört. Die rohe Säure enthält noch Verunreinigungen, wie schweflige Säure, Spuren von Schwefelwasserstoff u. dgl., welche die Schwefelsäure durch ihre theilweise Zersetzung mit der Kohle des Theers der Rohsäure geliefert hat; sie enthält ausserdem noch harz- und theerartige Substanzen und färbende Bestandtheile, welche durch Rectification über chromsaures Kali entfernt werden. — Zu dem Zweck lässt man aus dem Behälter *d* in die Blase Säure einfliessen, setzt Wasser zu und rectificirt. Die heute verwendeten Apparate liefern ohne Weiteres ein Product von 99 Proc. und höher. *e* ist die Colonne, *f* der Röhrenkühler mit Rücklauf und *g* ein Zargenkühler für die Säure. Für die Herstellung von Speiseessig rectificirt man die Säure auf dem Blasenapparat *h* unter Zusatz von chromsaurem Kali nochmals und erhält aus dem Thonkühler *i* ein völlig klares Product ohne jeden störenden Geruch. Die Blase *h* kann aus emaillirtem Gusseisen bestehen und ist mit Heizmantel versehen. Die Bewegung der Flüssigkeiten erfolgt mittels Druckluft und der Montjus *m*, d_1 und *k*. — Die Herstellung des Eisessigs erfolgt durch Zersetzen des Natronsalzes mittels Schwefelsäure. Durch schwefelsaures Natron (rohes Glaubersalz) wird die essigsaure Kalklösung beim Eintragen des ersteren in eine solche von essigsaurem Natron verwandelt, und die Sättigung ist erreicht, wenn eine klar filtrirte Probe auf ferneren Zusatz von schwefelsaurem Natron keinen Niederschlag von ebensolchem Kalk mehr gibt. Die Lösung wird vom Bodensatz abgezogen und letzterer bis zur Erschöpfung ausgelaugt. Die Concentration erfolgt in direct beheizten Kesseln bis zum spec. Gew. von 1,3. Das hierbei auskrystallisirende, überschüssige schwefelsaure Natron wirft man in gelochte Körbe, aus denen die Mutterlauge wieder den Kesseln zufliesst. Alsdann lässt man 8 bis 10 Stunden absetzen und klären und zieht ab. Der Bodensatz besteht aus unlöslich gewordenen Beimengungen der Rohmaterialien, Theer und sonstigen Bestandtheilen. Auf Kühlschiffen oder in Krystallisirkasten setzt sich in 3 bis 5 Tagen der grösste Theil des essigsauren Natrons ab und wird als Rothsalz häufig direct verkauft. Die Mutterlauge wird abgezogen, wieder concentrirt, krystallisirt und so fort bis zur Erschöpfung; alsdann dampft man den Rest ein und erhitzt bis zur Rothglut, um kohlensaures Natron zu gewinnen, oder erhitzt bis zur Schmelze, um den Theer zu entfernen. Das hierbei abfallende essigsaure Natron trennt man durch Lösung in Wasser von der Kohle. Die

theerigen Beimengungen, Theeröle der verschiedensten Art, haften an allen Destillationsproducten mit grosser Hartnäckigkeit. Auch die zuerst erhaltenen Krystalle sind nie rein. Durch Wiederauflösen, Concentriren und Krystallisiren reinigt man sie. Alsdann werden die Krystalle in einem eisernen Kessel im Krystallwasser geschmolzen, dieses verdampft und geheizt, bis die zweite Schmelzung erreicht ist. Jetzt ist das Salz wasserfrei und Vorsicht sehr geboten, damit dasselbe nicht wegbrennt. Es wird dann durch concentrirte Schwefelsäure in Glasretorten im Sandbad zersetzt. Auf 92 Th. Salz werden 98 Th. Säure genommen. Aus dem Destillat scheidet sich der Eisessig bei Abkühlung in Krystallform aus. Aus der Beschreibung erkennt man, dass interessante technische Einrichtungen nicht vorkommen, weshalb auf deren Wiedergabe verzichtet ist.

Aceton wird durch trockene Destillation des essigsauren Kalkes gewonnen bei einer Temperatur von 300 bis 400°. Von der Kalkdarre wird der essigsaure Kalk durch einen Einwurftrichter in das Messgefäss geworfen und von hier aus den Destillationsblasen zugeführt (Fig. 29 bis 34 S. 22). Letztere sind ziemlich flache gusseiserne Blasen gleicher Construction wie die vorhin beschriebenen, mit Rührwerk, Mannloch, Sicherheitsstutzen und Abzugsrohr versehen. Die Blase sitzt in einem Bleibad, um eine gleichmässige Erwärmung zu gewährleisten. Der Werth dieser Einrichtung ist indess zweifelhaft; Ueberhitzungen sind keineswegs ausgeschlossen und Betriebsstörungen gleichfalls nicht. Mitunter brennt die äussere Schale durch, springt oder wird leck und das Blei läuft aus. Man hat das Bleibad daher auch schon oft weggelassen und sucht durch aufmerksame Heizung und Wartung eine gute Ausbeute zu erzielen. — In den Blasen *a* wird das Aceton ausgetrieben, worauf die Dämpfe erst einen Staub- und Theerfänger a_1 passiren, um in einem Kühler *b* condensirt zu werden. Da bei dieser Anlage Druckluftförderung vorgesehen ist, lässt man das Destillat einem Druckfass *c* zulaufen, hebt das Rohaceton alsdann in ein Klärgefäss *d* und setzt Wasser zu, um die Theeröle abzuscheiden. Diese zieht man nach *e* ab, während das verdünnte Aceton nach *f* gelangt. Von hier aus wird die Blase *g* gefüllt und die erste Rectification über Natronlauge gemacht. Vor- und Nachlauf trennt man vom Mittellauf in den Behältern *i* und *k*. Erstere gehen zur Blase *g* zurück, letztere werden auf einer zweiten Blase *l* über Kaliumpermanganat rectificirt. Die in *e* abfallenden acetonhaltigen Oele werden mit Holzgeist destillirt und zur Denaturirung benützt. Der Rückstand wird verbrannt oder wird als Kienöl verwendet. Um das Ausdampfen der Pfannen *a* zu beschleunigen, ist mit ihnen ein Exhaustor *n* verbunden, welcher die Dämpfe aus *a* durch *o* absaugt und sie durch *q* in eine Staubkammer drückt. *h* und *m* sind zu *g* und *l* gehörige Kühler. — Die Herstellung von reinem Aceton, wie es die sehr strengen Vorschriften der verschiedenen Staaten verlangen, ist eine nicht ganz leichte Fabrikation und verlangt, trotz ihrer anscheinenden Einfachheit, vorzüglich trennende Colonnen und Sachkenntniss der Bedienung. Der Grund liegt

darin, dass die Beimengungen das Acetons fast dieselben Siedepunkte haben. Die Acetondämpfe sind brennbar und, wenn mit Luft vermischt,

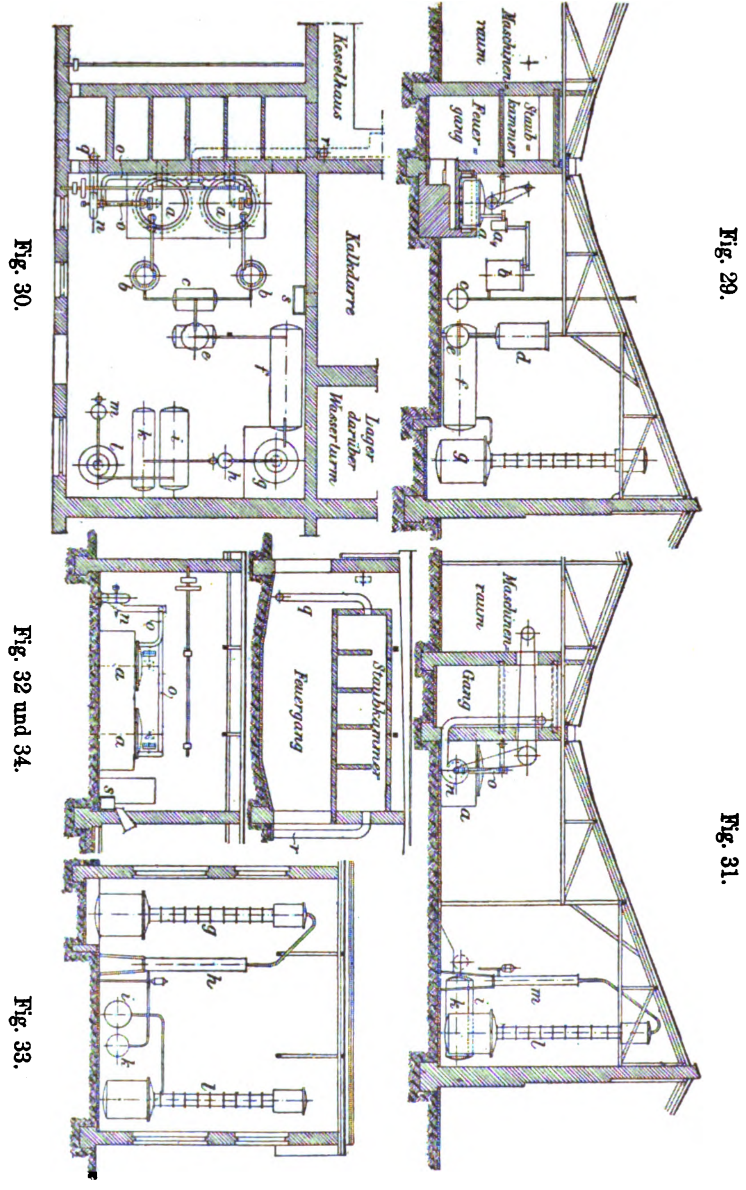


Fig. 29.

Fig. 30.

Fig. 31.

Fig. 32 und 34.

Fig. 33.

explosibel. Man legt die Feuerung entweder, wie hier gezeichnet, ausserhalb des Fabrikraumes an oder trennt die Blasen *a* von der übrigen

Einrichtung. — Aus 100 k essigsaurem Kalk erhält man in der Regel 24 bis 25 k Rohaceton oder 20 bis 22 k Reinaceton. Die gezeichnete Einrichtung würde zur Verarbeitung von etwa 360 000 k essigsaurem Kalk genügen, wobei eine Zersetzungsblase in 8 bis 10 Stunden abgetrieben wird. Für 100 k zersetzten essigsauren Kalk kann man unter normalen Umständen einen Gewinn von 4,50 bis 5,40 Mk. rechnen.

Chlorhaltiger Methylalkohol ist nach F. Krüger (Chem. Ind. 1900, 91) ausserordentlich störend für die Herstellung von Formaldehyd. Auch für Herstellung von Antipyrin, Dimethylanilin und dgl. sollte man organische Chlorverbindungen im Methylalkohol ausschliessen.

Nachweis von Aldehyd in Gährungsessig. Nach C. Böttinger (Chemzg. 1900, 793) treten beim Ueberschichten der farblosen Lösungen kleiner Mengen Resorcin oder Pyrogallol in reiner concentrirter Schwefelsäure (einige Milligramm der Phenole in etwa 4 cc Säure) mit selbst stark verdünnten wässerigen Lösungen von Aldehyden oder Ketonen, z. B. Formaldehyd, Aldehyd, Paraldehyd, Furfurol, Aceton, Glyoxylsäure, Brenztraubensäure und dgl., farbige Zonen oder Ringe auf. Die den einzelnen Stoffen zukommenden Färbungen, gelb, röthlich, rothgelb, rothbraun, dunkel rothbraun, sind zwar von einander verschieden, doch nicht so sehr, um jene neben einander erkennen zu lassen. Wie eine stark verdünnte wässerige Lösung des gewöhnlichen Aldehyds oder des Paraldehyds reagirt der Gährungsessig mit den Reagensmischungen, d. h. es entsteht beim Ueberschichten der letzteren mit dem Gährungsessig oder daraus bereitetem Weinessig eine gelbe Zone, die bei vorsichtigem Umschwenken in einen intensiv rothbraun gefärbten Ring übergeht, dessen Breite in das Belieben des Hantirenden gestellt ist. Beim raschen Eingiessen des Gährungsessigs in die Reagensmischung entsteht eine rothbraune Flüssigkeit. Die angegebenen Färbungen liefert verdünnte reine Essigsäure nicht unter den gleichen Umständen, sondern erst nach Beigabe eines Aldehyds.

Schädliche Wirkung von Schwefelsäuredimethylester auf die Athmungsorgane. Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation hat durch Versuche an Thieren den genannten Ester auf seine Wirkung auf den Organismus prüfen lassen. Dabei hat sich gezeigt, dass die Dämpfe des Schwefelsäuredimethylesters die Schleimhäute stark angreifen und bei Einathmung zu einer starken Verätzung der Athmungsorgane führen. Da die Dämpfe des Schwefelsäuredimethylesters geschmacklos und nahezu geruchlos sind und die Schleimhäute anscheinend bis zu einem gewissen Grade zu anästhesiren vermögen, so tritt die schädliche Wirkung des Productes in der Regel erst auf, wenn dasselbe bereits einige Zeit eingeathmet wurde, dann aber um so stärker.

Vorschriften für die steuerfreie Verwendung von Branntwein zu Heil-, wissenschaftlichen und gewerblichen Zwecken. Der Bundesrath hat in seiner Sitzung vom 28. Juni d. J. beschlosssen, die nachstehend abgedruckten Branntweinsteuer-Ausführungsbestimmungen mit der Maassgabe zu genehmigen, dass sie mit dem 1. Oktober d. J. in Kraft treten.

Berlin, den 10. Juli 1900.

Branntweinsteuer-Befreiungsordnung.
Steuerfreie Verwendung von Branntwein.

§ 1. Für Branntwein, der zu gewerblichen Zwecken, zur Essigbereitung, zu Putz-, Heizungs-, Koch- oder Beleuchtungszwecken, sowie zu wissenschaftlichen oder Heilzwecken dient, wird Steuerfreiheit nach Maassgabe der folgenden Bestimmungen dieses Titels gewährt, und zwar in der Regel nach Denaturirung des Branntweins (§§ 2 bis 28), in besonderen Fällen ohne Denaturirung auf Grund eines Nachweises über die Verwendung des Branntweins (§§ 29 bis 46).

Die Steuerfreiheit umfasst: a) den Erlass der Verbrauchsabgabe und des Zuschlags; b) die Erstattung der Maischbottichsteuer mit 0,16 Mk. für das Liter Alkohol, sofern der Branntwein dieser Steuer unterlegen hat; c) die Vergütung der Brennsteuer in dem vom Bundesrathe festgesetzten Umfange.

Von der Steuerfreiheit ist ausgeschlossen Branntwein, der sich im freien Verkehre befindet, sowie Branntwein, der einen grösseren Gehalt an Nebenerzeugnissen der Gährung und Destillation als ein Gewichtsprocent der in ihm enthaltenen Alkoholmenge besitzt.

Steuerfreie Verwendung von undenaturirtem Branntwein.

§ 29. Ohne Denaturirung darf Branntwein steuerfrei abgelassen werden:

a) an Apotheker und Heilmittelfabrikanten (Drogisten u. s. w.);

b) an Kranken-, Entbindungs- und Irrenanstalten, welche nicht nach § 30 der Gewerbeordnung der Concessionspflicht unterliegen, sowie an öffentliche wissenschaftliche Anstalten (Laboratorien und dgl.);

c) an Pulver- und Knallquecksilberfabriken.

Aerzte und Thierärzte, welche die Berechtigung zur Arzneiabgabe haben, werden den Apothekern gleichgestellt.

§ 30. Der ohne Denaturirung steuerfrei abgelassene Branntwein darf

a) von Apothekern und Heilmittelfabrikanten nur zur Herstellung der in der Anlage 13 verzeichneten Heilmittel, einschliesslich der Verbandstoffe und der ärztlich verordneten Recepte,

b) von den im § 29 unter b) bezeichneten Anstalten innerhalb ihres Betriebes zu sämmtlichen wissenschaftlichen oder Heilzwecken,

c) von den im § 29 unter c) bezeichneten Fabriken nur zur Herstellung von rauchschwachem Pulver, Zündsätzen und Knallquecksilber sowie von Lacken, die zur Fertigstellung von Munition bestimmt sind,

verwendet werden.

Die in der Anlage 13 unter 1 bis 81 verzeichneten Heilmittel müssen nach den Vorschriften des Arzneibuches für das Deutsche Reich oder der vom Deutschen Apothekervereine herausgegebenen Zusammenstellung der „Arzneimittel, welche in dem Arzneibuch für das Deutsche Reich nicht enthalten sind", hergestellt werden. Soweit diese Heilmittel zur Ausfuhr bestimmt sind, kann die oberste Landesfinanzbehörde die Herstellung nach anderen Zubereitungsvorschriften gestatten.

In den Fällen zu b) macht es keinen Unterschied, ob die Verwendung des Branntweins unmittelbar zu den bezeichneten Zwecken erfolgt oder ob nur eine mittelbare Verwendung, z. B. zum Reinigen von Geräthen, zur Desinfection des Operateurs oder des Operationsfeldes, zur Heizung von Inhalationsapparaten, stattfindet.

§ 31. Wer undenaturirten Branntwein mit dem Anspruch auf Steuerfreiheit verwenden will, hat die Genehmigung hierzu beim Hauptamte schriftlich nachzusuchen. In dem Gesuche müssen die Zwecke, für welche der Branntwein bestimmt ist, der voraussichtliche Jahresbedarf nach Litern Alkohol und die Orte angegeben werden, an denen der Branntwein gelagert oder verwendet werden soll; findet eine Wiedergewinnung von Branntwein statt, so sind auch hierüber die erforderlichen Angaben zu machen. Die Entscheidung über den Antrag ist von der Directivbehörde zu treffen. Ueber die ertheilten Genehmigungen ist vom Hauptamt ein Verzeichniss zu führen.

§ 32. In der Genehmigung ist für Apotheker und die im § 29 unter b) bezeichneten Anstalten die Alkoholmenge anzugeben, die für die Dauer eines Betriebsjahres steuerfrei verwendet werden darf (Jahresbedarfsmenge). Die Jahresbedarfsmenge ist auf Grundlage des bisherigen durchschnittlichen Branntweinverbrauchs für die in Betracht kommenden Heilmittel und Zwecke, erforderlichen Falles nach Anhörung eines Sachverständigen, durch die Directivbehörde festzusetzen. Die zur Ermittelung des Branntweinverbrauchs dienlichen Bücher sind auf Verlangen dem Sachverständigen vorzulegen. Besitzt ein Apotheker mehrere Apotheken, so kann die Jahresbedarfsmenge für alle Apotheken gemeinschaftlich festgesetzt und der zur steuerfreien Verwendung an die Hauptapotheke abgelassene Branntwein von dieser in unverarbeitetem Zustand an die Zweigapotheken abgegeben werden. Tritt ein Wechsel im Besitz einer Apotheke ein, so können die Jahresbedarfsmenge und der etwa vorhandene Branntweinbestand vom Hauptamt auf den Besitznachfolger übertragen werden.

§ 33. Die festgesetzten Jahresbedarfsmengen unterliegen alle drei Jahre einer Nachprüfung, bei welcher die Vorschriften des § 32 entsprechend anzuwenden sind. Eine neue Festsetzung kann auch in der Zwischenzeit von Amtswegen oder auf Antrag des Betheiligten vorgenommen werden. Wird in Folge eines Antrages die Jahresbedarfsmenge nicht oder um weniger als ein Zehntel erhöht, oder beträgt die Erhöhung weniger als 25 *l* Alkohol, so hat der Antragsteller die Kosten der neuen Festsetzung zu tragen.

§ 34. Der Branntwein darf nur zu den im § 30 bezeichneten Zwecken verwendet werden. Insbesondere ist es unzulässig, den Branntwein in unverarbeitetem Zustande oder in einem Zustand, in welchem er noch nicht vollständig zu einem der in der Anlage 13 aufgeführten Heilmittel verarbeitet worden ist, an andere Personen abzugeben. Für staatliche Anstalten kann die Directivbehörde Ausnahmen zulassen.

§ 35. Ueber den zur steuerfreien Verwendung abgelassenen undenaturirten Branntwein ist von der Hebestelle ein Branntweinverwendungsbuch nach Muster 14 für den Zeitraum des Betriebsjahres zu führen.

§ 36. Die steuerfreie Ablassung von undenaturirtem Branntwein ist in dem zugehörigen Abfertigungspapiere zu beantragen. Mit einem Abfertigungspapier sind mindestens 25 *l* Alkohol vorzuführen. Das Hauptamt kann Ausnahmen zulassen.

§ 37. Die Abfertigung des steuerfrei abzulassenden Branntweins ist in den Gewerbsräumen des Antragsstellers vorzunehmen. Das Hauptamt kann Ausnahmen zulassen. Bei der Abfertigung ist die in dem angemeldeten Branntwein enthaltene Alkoholmenge festzustellen. Auf Antrag kann diese Feststellung unterbleiben, wenn die Alkoholmenge bereits bei einer Vorabfertigung festgestellt war und der Branntwein seitdem ununterbrochen unter amtlichen Raumverschlusse (Bgl. O. § 8 Abs. 2) oder unter amtlicher Begleitung oder Verwahrung gestanden hat. Wird der Branntwein in Apotheken oder in Anstalten der im § 29 unter b) bezeichneten Art abgefertigt, so kann die Abfertigung durch einen Oberbeamten allein bewirkt werden. Bei Mengen von nicht mehr als einem Hektoliter Alkohol, die ohne Verschluss und ohne Begleitung versandt worden ist, kann von der Vorführung und Abfertigung Abstand genommen werden. Wird von den Erleichterungen in Absatz 2 oder 4 Gebrauch gemacht, so ist die im Begleitpapier angegebene Alkoholmenge im Abrechnungsbuch (§ 39) anzuschreiben.

§ 38. Auf die Lagerung des Branntweins finden die Vorschriften des § 19 entsprechende Anwendung. Geht der abgefertigte Branntwein erweislich durch Zufall ganz oder theilweise zu Grunde, so ist auf Anordnung des Hauptamts die zu Grunde gegangene Alkoholmenge von der angeschriebenen Menge im Abrechnungsbuch abzusetzen.

§ 39. Ueber den Empfang und die Verwendung des Branntweins ist bei dem Verwendungsberechtigten ein Abrechnungsbuch nach Muster 15 für den Zeitraum des Betriebsjahres zu führen. Für grössere Betriebe und Anstalten kann die Directivbehörde anordnen, dass das Abrechnungsbuch in kürzeren Zeit-

abschnitten geführt wird. Der zur steuerfreien Verwendung abgelassene Branntwein ist von den Beamten in das Abrechnungsbuch einzutragen. Die Heilmittelfabrikanten und die im § 29 unter c) bezeichneten Fabriken haben die verwendeten Mengen unmittelbar nach der Entnahme, getrennt nach Verwendungszwecken, abzuschreiben. Die gleiche Verpflichtung kann einzelnen Apothekern oder Anstalten der im § 29 unter b) bezeichneten Art durch die Directivbehörde auferlegt werden. Wiedergewonnener Branntwein ist nach näherer Bestimmung des Hauptamtes in einer besonderen Abtheilung des Abrechnungsbuchs nachzuweisen, gesondert zu lagern und zu demselben Zwecke wieder zu verwenden, zu welchem die erstmalige Verwendung stattgefunden hat.

§ 40. Nach Ablauf des Zeitabschnitts, für den das Abrechnungsbuch geführt wird, findet eine amtliche Aufnahme der Vorräthe an undenaturirtem Branntwein statt, welcher der Verwendungsberechtigte beizuwohnen hat. Für Betriebe, welche die Verwendung des Branntweins im Abrechnungsbuche nachzuweisen haben, sind die Abschreibungen zu prüfen und der Sollbestand an undenaturirtem Branntwein festzustellen. Die Beamten haben das Ergebniss der Bestandsaufnahme im Abrechnungsbuche zu vermerken und sich über die Behandlung der Fehlmenge zu äussern. Hierauf ist das Abrechnungsbuch abzuschliessen und an die Hebestelle einzureichen. Der ermittelte Bestand an Branntwein ist in das neue Abrechnungsbuch zu übertragen.

§ 41. Apotheker haben bei der Bestandaufnahme in dem Abrechnungsbuche die Bescheinigung abzugeben, dass der in Zugang angeschriebene Branntwein, soweit er bei der Bestandaufnahme nicht mehr vorhanden gewesen ist, ausschliesslich in ihrem Apothekenbetriebe zur Herstellung der in der Anlage 13 aufgeführten Heilmittel Verwendung gefunden hat. Eine entsprechende Erklärung, durch welche bescheinigt wird, dass der Branntwein innerhalb des Betriebes der Anstalt ausschliesslich zu wissenschaftlichen oder Heilzwecken Verwendung gefunden hat, ist in den Abrechnungsbüchern der im § 29 unter b) bezeichneten Anstalten von dem Vorstande der Anstalt oder seinem Vertreter abzugeben. Für Militärlazarethe sind die Bescheinigungen durch die zuständige Sanitätsbehörde auszustellen.

§ 42. Die steuerfrei zu lassende Alkoholmenge ist vom Hauptamt auf Grund des Abrechnungsbuchs festzustellen. Die etwa über die Jahresbedarfsmenge hinaus verwendete Alkoholmenge ist hierbei unberücksichtigt zu lassen und zu versteuern. Fehlmengen, welche sich bei der Bestandaufnahme gegenüber dem Sollbestand ergeben, sind steuerfrei zu lassen, wenn der Alkoholverlust lediglich auf Verdunstung oder gewöhnliche Leckage zurückzuführen ist.

§ 43. Wenn Apotheker undenaturirtem Branntwein sowohl im eigentlichen Apothekenbetrieb als auch zur Herstellung von Heilmitteln, die zum Vertrieb an Wiederverkäufer bestimmt sind, steuerfrei verwenden, so ist bei Festsetzung der Jahresbedarfsmenge nur der Bedarf für den Apothekenbetrieb zu berücksichtigen. Das Hauptamt kann anordnen, dass der für jeden dieser Betriebe bestimmte Branntwein und die daraus hergestellten Heilmittel nach Maassgabe des § 19 Abs. 3 in besonderen Räumen aufbewahrt werden. Für den Apothekerbetrieb und die ausserhalb desselben erfolgende Herstellung von Heilmitteln ist je ein besonderes Abrechnungsbuch zu führen.

§ 44. Für Heilmittelfabrikanten kann die Directivbehörde anordnen, dass der Branntwein bis zu seiner Verwendung unter Verschluss zu halten und seine Vermischung mit den übrigen zur Verwendung bestimmten Stoffen oder mit einzelnen dieser Stoffe zu überwachen ist.

§ 45. Die Directivbehörde kann für einzelne der im § 29 unter b) bezeichneten Anstalten genehmigen:

a) dass von der im § 37 Abs. 4 vorgesehenen Vergünstigung auch dann Gebrauch gemacht wird, wenn die Alkoholmenge mehr als ein Hektoliter beträgt;

b) dass in denjenigen Fällen, in denen eine amtliche Abfertigung des Branntweins nicht erfolgt, die Eintragung in das Abrechnungsbuch von einem durch den Vorstand der Anstalt dazu bestimmten Beamten der Anstalt bewirkt wird;

c) dass die Bestandaufnahme durch den unter b) bezeichneten Beamten vorgenommen wird;

d) dass die regelmässigen Revisionen unterbleiben.

Die unter b) bis d) bezeichneten Erleichterungen können auch staatlichen Betrieben der im § 29 unter c) bezeichneten Art gewährt werden.

§ 46. Hinsichtlich der Steueraufsicht finden die Vorschriften des § 28 entsprechende Anwendung mit der Maassgabe, dass die Befugniss der Beamten zur Revision und Probenentnahme auch auf diejenigen Waaren sich erstreckt, die unter Verwendung von steuerfrei abgelassenem undenaturirten Branntwein hergestellt sind.

Mitwirkungen des kaiserlichen Gesundheitsamts.

§ 47. Die Directivbehörden haben dem kaiserlichen Gesundheitsamte von allen besonderen Wahrnehmungen, die von den Steuerbeamten oder den amtlichen beauftragten Chemikern hinsichtlich der Beschaffenheit und Wirksamkeit der Denaturirungsstoffe und hinsichtlich der Preisgestaltung und des Handels mit diesen Stoffen gemacht werden, sowie von den Wünschen auf Zulassung anderer Denaturirungsmittel oder auf Aenderung der Vorschriften über die steuerfreie Verwendung von undenaturirtem Branntwein Mittheilung zu machen. Die Directivbehörden haben ferner dem Gesundheitsamt auf Ersuchen über Fragen der Branntweindenaturirung und der sonstigen steuerfreien Branntweinverwendung Auskunft zu ertheilen und Proben von den Denaturirungsstoffen nebst Abschrift der von dem Chemiker ausgestellten Befundzeugnisse zu übersenden.

Das Gesundheitsamt hat über die Ergebnisse seiner Thätigkeit nach Ablauf jedes Betriebsjahrs dem Reichsschatzamte Bericht zu erstatten. Etwaige Vorschläge wegen Aenderung oder Ergänzung der bestehenden Bestimmungen sind mit dem Berichte zu verbinden. Die Jahresberichte des Gesundheitsamts sind vom Reichsschatzamte den obersten Landesfinanzbehörden mitzutheilen.

Cyanverbindungen.

Herstellung von Berlinerblau aus gebrauchter Gasreinigungsmasse. Nach E. Donath und E. Ornstein (D. R. P. Nr. 110097) wird das Berlinerblau, wie es als solches in der Gasreinigungsmasse enthalten ist, direct durch Extraction mit Salzsäure und Fällen dieser Lösung mit Wasser gewonnen, wobei aus der Gasreinigungsmasse der Schwefel vorher extrahirt wird oder nicht. Im ersten Falle wird die betreffende Masse zuerst mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und aus dieser Lösung der Schwefel in bekannter Weise gewonnen. Die entschwefelte Masse wird nun mit mässig verdünnter Salzsäure (1:3) oder einer anderen hierzu geeigneten Säure behandelt und dadurch das freie Eisenoxyd in Lösung gebracht. Aus dem Rückstande wird nun das Berlinerblau mittels concentrirter roher Salzsäure bei geeigneter Temperatur gelöst. Aus der erhaltenen Lösung des Berlinerblau in concentrirter Salzsäure wird dieses durch Zusatz von Wasser wieder vollständig herausgefällt. Die dabei entstandene verdünnte Salzsäure kann nun wieder zur Extraction des freien Eisenoxyds aus weiteren Massen gebraucht werden. Aus den bei diesem Verfahren sich ergebenden Eisenchloridlösungen kann entweder das Eisenchlorid als solches, oder es können durch Neutralisation mit rohem Gaswasser Salmiak und Eisenoxydhydrat, welch letzteres wieder zur Gasreinigung verwendbar ist, gewonnen werden. — Bei nicht vorausgehender Extraction des Schwefels

wird die Gasreinigungsmasse wie oben zuerst mit verdünnter und dann mit concentrirter Salzsäure behandelt (aus letzterer Lösung das Berlinerblau durch Zusatz von Wasser regenerirt) und der Rückstand nach dem Auswaschen und Trocknen unmittelbar zum Abrösten des Schwefels verwendet.

Herstellung nahezu sodafreien Cyannatriums. Nach Angabe der Deutschen Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler (D. R. P. Nr. 111154) erhält man bei den meisten Verfahren, Cyanide auf synthetischem Wege herzustellen, ein Gemisch von Kohle, Alkalicyanid und Alkalicarbonat in wechselnden Mengenverhältnissen, aus welchen man erst durch Auslaugen, Eindampfen und Schmelzen ein marktfähiges Product gewinnen kann. Bei diesen Operationen treten eine Reihe von Schwierigkeiten auf. So bekommt man beim Auslaugen der Reactionsmasse eine Lauge, die neben Cyanid so viel Carbonat enthält, dass sie beim directen Eindampfen nur ein Product von geringem Cyanidgehalt liefert. Ferner ist bekannt, dass man Cyanidlaugen ohne Vacuum nicht ohne Zersetzung eindampfen kann. Aber auch ein völliges Eindampfen zur Trockene im Vacuum wird dadurch fast unmöglich gemacht, dass das sich ausscheidende Salz sich als teigartige Masse an den Boden des Gefässes setzt und so ein Durchrühren mit Rührwerken nicht gestattet. Auch ist diese Masse ein sehr schlechter Wärmeleiter, wodurch das Eindampfen ebenfalls erschwert wird. Das vorliegende Verfahren bezweckt: 1. aus einem Gemisch von Soda und Cyannatrium in beliebigen Verhältnissen eine nahezu sodafreie Cyannatriumlauge herzustellen; 2. unter Umgehung des vollständigen Eindampfens und der damit verbundenen Cyanverluste aus dieser Lauge ein reines wasserfreies Cyannatrium herzustellen, welches direct zu Handelswaare zusammengeschmolzen werden kann. — Der erste Theil des Verfahrens beruht auf der bis jetzt nicht beobachteten Thatsache, dass, umgekehrt wie bei den Kalisalzen, hier das Cyannatrium das Natriumcarbonat aus den Laugen verdrängt. Während eine Lösung, die im Liter 320 g NaCN enthält, noch 63 g Na_2CO_3 lösen kann, löst eine bei 24° concentrirte Cyannatriumlösung (mit 424 g NaCN im Liter) nur noch 47 g Na_2CO_3, eine bei 33° concentrirte Lauge (mit 517 g NaCN im Liter) nur noch 26 g Na_2CO_3. Bei 33° ist die höchste Löslichkeit des NaCN (517 g im Liter Lauge) erreicht. Bei weiterem Steigen der Temperatur löst sich nicht mehr Cyannatrium. Behandelt man also ein Gemisch von Cyannatrium und Soda mit einer Menge Wasser, welches nicht zur Lösung des gesammten Cyannatriums ausreicht, in mässiger Wärme, so wird man bei höchster Concentration eine Lauge erhalten, die im Liter 517 g NaCN und 26 g Na_2CO_3 enthält. Eine zweite Behandlung mit Wasser liefert dann eine Lauge, welche den Rest des NaCN und viel mehr Na_2CO_3 gelöst hat, wie die erste Lauge. Benutzt man diese zweite Lauge wieder zum Auflösen einer neuen Menge des Gemisches von NaCN und Na_2CO_3, so geht jetzt nur NaCN in Lösung, während sich Na_2CO_3 nicht mehr löst, sondern vielmehr ein Theil des in der Lauge ursprünglich enthaltenen Na_2CO_3 in dem Maasse, wie NaCN in Lösung

geht, sich ausscheidet. Beim Auswaschen des Rückstandes erhält man dann wieder cyanidarme, sodareiche Lauge zum Auslaugen der folgenden Theile. Auf diese Weise ist es möglich, durch systematisches Auslaugen unter mässiger Erwärmung aus einem Gemisch beliebiger Mengen Cyannatrium und Soda eine Lauge zu erhalten, welche NaCN und Na_2CO_3 im Verhältniss von 100 : 5 enthält. — Laugt man die ganze Masse mit einer genügenden Menge Wasser aus, um auf einmal alle Salze in Lösung zu bringen, so kann man aus dieser an Soda verhältnissmässig sehr reichen Lauge diese Soda durch Zusatz von Cyannatrium aussalzen. Oder man dampft diese Lauge im Vacuum bis zur Concentration von 517 g NaCN und 26 g Na_2CO_3 im Liter ein, wobei sich nur Soda, aber kein Cyannatrium abscheidet. Aus der auf einem dieser Wege concentrirten Lauge scheiden sich beim Erkalten reichlich Krystalle von NaCN + $2H_2O$ aus. Diese Krystalle kann man durch Verwitternlassen bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure oder Chlorcalcium von ihrem Krystallwasser befreien. — Rationeller arbeitet man nach dem folgenden Verfahren, welches auf der Thatsache beruht, dass die Krystalle von NaCN + $2H_2O$, bei 33° in ihrem Krystallwasser geschmolzen, nicht eine klare Flüssigkeit geben. Es scheiden sich vielmehr etwa 40 Proc. des in ihnen enthaltenen NaCN als wasserfreies Salz ab, welches sich auch bei weiterer Temperaturerhöhung nicht löst. Das ausgeschiedene wasserfreie Salz ist körnig und lässt sich leicht von der überstehenden Flüssigkeit durch Absaugen trennen. Die abgesaugte Lauge enthält wiederum 517 g NaCN im Liter und scheidet daher beim Erkalten wieder Krystalle von NaCN + $2H_2O$ ab. Die bei der Krystallisation zurückbleibende Mutterlauge benutzt man wieder zum Auflösen neuer Cyanidmengen oder concentrirt sie im Vacuum auf 517 g NaCN im Liter. — Man kann das wasserfreie NaCN auch direct aus der in der beschriebenen Weise erhaltenen Lauge unter Umgehung der Krystallisation erhalten. Dampft man jene bei 33° concentrirte Lauge nach Entfernung der abgeschiedenen Soda im Vacuum weiter ein, so erhält man hier direct die in ihrem Krystallwasser geschmolzenen Krystalle von NaCN + $2H_2O$ und beim weiteren Eindampfen reichliche Abscheidungen von wasserfreiem NaCN. — Im Grossbetrieb wird man hierzu vortheilhaft Vacuumapparate mit continuirlicher Austragung benutzen und so arbeiten, dass man aus den ursprünglichen dünnen, viel Soda enthaltenden Laugen zunächst durch Eindampfen bis zur Concentration von 517 g NaCN im Liter die grösste Menge Soda, aber nicht Cyannatrium abscheidet. Nach Entfernung der Soda kann man dann in demselben Apparat durch weiteres Concentriren wasserfreies NaCN mit nur ganz geringem Sodagehalt abscheiden, welches direct abgenutscht und zusammengeschmolzen werden kann. — Schliesslich kann man die Eigenschaft des NaCN + $2H_2O$ in seinem Krystallwasser unter Abscheidung von wasserfreiem Salz bei 33° zu schmelzen sowie die Unlöslichkeit des wasserfreien Salzes bei weiterer Temperaturerhöhung vortheilhaft bei der Bildung von Cyannatrium aus Blausäure oder blausäurehaltigen Gasen und Natronlauge benutzen. Leitet man

nämlich Blausäure in kalte concentrirte Natronlauge, so krystallisirt bei einer gewissen Concentration $NaCN + 2H_2O$ aus. Benutzt man dagegen zur Absorption über 33° erwärmte concentrirte Natronlauge, so scheidet sich, sobald die Concentration von 517 g NaCN im Liter erreicht ist, sofort wasserfreies NaCN aus.

Zur Ueberführung von Schlempegasen in Cyanverbindungen werden nach J. Bueb (D. R. P. Nr. 113 530) Retorten verwendet, welche mit Contactstücken aus feuerbeständigem Material (Scharmotte u. dgl. etwa ähnlich wie im Pat. 15 751) ausgefüllt sind. Diese Contactkörper werden auf eine der bekannten Weisen durch directes Feuer auf die nothwendige Reactionstemperatur erhitzt. Ist diese erreicht, so wird die Feuerung abgestellt, und es beginnt nunmehr das Durchleiten der Schlempegase. Diese erhitzen sich durch die directe Hitze der Contactkörper sehr rasch, cyanisiren sich und treten oben wieder aus. Während der Cyanisirung setzen die Gase feste kohlenstoffhaltige Producte an den Contactkörpern ab, so dass diese schliesslich ganz damit überzogen sind. Ist der Betrieb so weit gediehen, so wird der Gaszufluss zu den Oefen abgestellt und in einen mittlerweile vorerhitzten zweiten Apparat geleitet. Der erschöpfte Apparat wird von Neuem geheizt und hierbei der Heizwerth des früher als grosser Missstand angesehenen kohlenstoffhaltigen Niederschlages in der Weise ausgenutzt, dass er verbrennt und dadurch die Erhitzung an den Contactstellen befördert, was nicht allein einen raschen Betrieb, sondern eine Ersparniss an Brennmaterial ergibt. — Schlempegase eignen sich für das vorliegende Verfahren am besten, doch ist nicht ausgeschlossen, dass das gleiche Verfahren sich auch bei anderen cyanisirungsfähigen Gasen verwenden lässt.

Darstellung von Cyanamidsalzen. Nach A. Frank und N. Caro (D. R. P. Nr. 108971) bildet sich bei der Einwirkung von Stickstoff bez. stickstoffhaltigen Gasen auf Carbid das entsprechende Cyanmetall nach der Gleichung

$$R_2C_2 + N_2 = R_2N_2C_2.$$

Bei der praktischen Ausführung dieser Verfahren hatte es sich gezeigt, dass bei der Ausbreitung des Carbidmaterials in dünnen Schichten und bei der Einwirkung des Stickstoffes auf solches Material bei höheren Temperaturen (Dunkelrothglut bis Weissglut) sich Cyanamidsalz bildet, namentlich wenn das Carbidmaterial in fein zerkleinertem Zustande sich befindet; es bilden sich hierbei die neutralen Salze des Cyanamids H_2N_2C. Bei der Anwendung von Carbid lässt sich die Reaction wie folgt veranschaulichen:

$$R_2C_2 + N_2 = R_2N_2C + C.$$

R_2 bedeutet hier 2 Atome eines einwerthigen bez. 1 Atom eines zweiwerthigen Metalles. Es scheint hiernach, dass durch plötzliche Massenwirkung zwischen Stickstoff und Carbid bez. Carbildbildungsgemisch die Cyanamidbildung vor sich geht, während bei Anwendung des Carbids in grossen Stücken die Cyanamid- gegen die Cyanidbildung

zurücktritt. — Lässt man nun die Reaction in der Weise eintreten, dass das Carbid bez. Carbidbildungsgemisch in fein vertheiltem Zustande und auch möglichst in dünnen Schichten sich befindet und alsdann der Stickstoff darüber geleitet wird, so begünstigt man nach Möglichkeit die Cyanamidbildung. Charakteristisch für diese Reaction der Entstehung der neutralen Metallderivate des Cyanamids ist die Abscheidung der Hälfte des Kohlenstoffs vom angewendeten Carbid. Die zur Reaction erforderliche Temperatur ist für jedes Kohlenstoffmetall verschieden, aber durch Versuche jederzeit leicht zu bestimmen; so liegt dieselbe am günstigsten z. B. für Baryumcarbid bei 700 bis 800°, für Calciumcarbid bei 1000 bis 1100°. Aehnliche Temperaturen sind auch für die Anwendung von Carbidbildungsgemischen geeignet. Als solche Carbidbildungsgemische kann man die Carbonate oder Oxyde der betreffenden Metalle (z. B. der Alkali- oder Erdalkalimetalle) gemengt mit Kohle benutzen. Die Reaction verläuft alsdann nach folgender Gleichung:

$$BaCO_3 + 3C + 2N = BaN_2C + 3CO.$$

Man kann für die Carbidbildungsgemische besonders zweckmässig Carbonate und Oxyde der Erdalkalien in Mischung mit Kohle verwenden, welche ebenfalls in feingepulverter Form oder aber in Form poröser Stücke, also in einer dem Stickstoff eine grosse Oberfläche darbietenden Form, vortheilhaft in Scharmotteretorten bei Roth- bis Weissglut je nach dem angewendeten Metall der Einwirkung von Stickstoff und stickstoffhaltigem Gas ausgesetzt werden. — Um aus den in obiger Weise erhaltenen Massen das Cyanamid zu gewinnen, löst man sie zweckmässig in Wasser und leitet Kohlensäure ein, wodurch Cyanamid in Lösung geht und etwa gebildetes Cyanid zersetzt wird. Der entweichende Cyanwasserstoff wird für sich in bekannter Weise aufgefangen und event. verwerthet, während aus der Lösung das Cyanamid als solches oder als Dicyandiamid u. s. w. zu erhalten ist. Man kann auch die cyanamidmetallhaltigen Massen auf Cyanid weiter verarbeiten, indem man die Erhitzung in Gegenwart genügender Mengen Kohlenstoff weiter fortführt; etwa vorher schon gebildetes Carbid würde selbstverständlich hierbei nicht störend wirken.

Darstellung von Cyaniden. Nach Angabe derselben (D. R. P. Nr. 116 087) wurde gefunden, dass in allen Fällen beim Erhitzen eines Gemisches von Cyanamidsalz mit Kohlenstoff eine dem angewendeten Stickstoff entsprechende Ausbeute an Cyanid erhalten wird, wenn dem Gemische noch eine grössere Menge (etwa 50 bis 100 Proc. vom angewendeten Cyanamidsalz) trockne und wasserfreie Oxyde oder Carbonate der Alkalien oder Erdalkalien zugesetzt werden. Beim Erhitzen bez. Schmelzen dieser Mischung auf Hellrothglut findet alsdann durch die Gegenwart des starken Alkali- oder Erdalkalicarbonates oder Oxydes der Bindungswechsel des Stickstoffs zu Cyanid unter Aufnahme von Kohlenstoff und bei theoretischer Ausbeute statt. Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, dass das Cyanamidsalz mit Kohlenstoff und Soda oder Potasche bez. Kalk oder Aetzbaryt innig gemischt, in

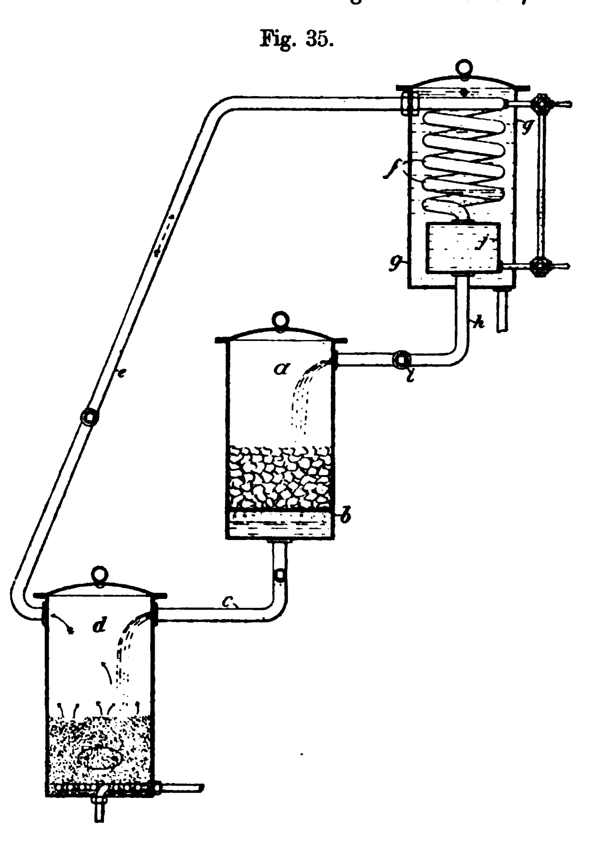
Tiegeln oder geeigneten Oefen bekannter Construction auf Hellrothglut erhitzt bez. bei dieser Temperatur geschmolzen wird. Die für das Verfahren erforderliche Temperatur liegt bei Kirschroth- bis Hellrothglut; unterhalb dieser Grenze ist die Ausbeute mangelhaft, während bei Einhaltung dieser Temperatur und bei sorgfältigem Arbeiten eine theoretische Ausbeute erzielt wird. Es wird also durch den Oxyd- oder Carbonatzusatz und Einhalten der Schmelz- oder Glühtemperatur von Kirschroth- bis Hellrothglut eine technische Verwerthung des Verfahrens ermöglicht. Die erhaltenen Schmelzen, das Cyanidsalz des angewendeten Cyanamidmetalls enthaltend, werden in bekannter Weise auf Cyan- oder Ferrocyanverbindungen verarbeitet.

Nach weiterer Angabe derselben (D. R. P. Nr. 116 088) hat sich ergeben, dass bei der Einwirkung von Stickstoff auf Carbide ausser Cyanid bez. Cyanamid (wobei je nach angewendetem Verfahren Cyanid oder Cyanamid überwiegt bez. nur allein entsteht) auch noch andere Stickstoffverbindungen gebildet werden, so dass nur ein Theil des angewendeten Carbids in Cyanid bez. Cyanamid umgewandelt wird, ein anderer Theil dagegen unter Stickstoffaufnahme in andere Stickstoffverbindungen übergeht. Bei dieser Aufarbeitung der Reactionsmasse auf Cyanid kann nur der Theil des Reactionsproductes gewonnen werden, der sich fertig als Cyanid gebildet vorfindet. Folgendes Verfahren hat nun den Zweck, zu ermöglichen, dass sämmtliches Carbid, welches mit Stickstoff reagirt hat, in Form von Cyanid wiedergewonnen wird. Es wurde nämlich festgestellt, dass die neben Cyanid und Cyanamid in der Reactionsmasse befindlichen Stickstoffverbindungen in Cyanid umgesetzt werden, wenn man sie mit Oxyden, Hydroxyden, Carbonaten oder dgl. der Alkalien, Erdalkalien oder der Magnesia zusammenschmilzt bez. bei hoher Temperatur erhitzt. Dadurch soll es möglich sein, sämmtliches Carbid in Cyanid umzuwandeln, wenn man auf Carbide nach einem der erwähnten Verfahren Stickstoff so lange einwirken lässt, bis jede Absorption dieses Gases aufhört, und dann diese Reactionsmasse mit einer der erwähnten Substanzen oder einem Gemische dieser zusammen erhitzt oder schmilzt. Hierbei bleibt das vorhanden gewesene Cyanid unverändert, die gebildeten anderen Stickstoffverbindungen, mit Ausnahme von Cyanamid, werden in Cyanid umgewandelt. Cyanamid selbst wird hierbei nur insofern in Cyanid umgewandelt, als ein Atom Stickstoff Cyanid gibt, das andere dagegen entweicht. Um auch dieses andere Stickstoffatom in Cyanid umzuwandeln, ist es zweckmässig, falls grössere Mengen Cyanamid vorhanden sind, gemäss Pat. 116 087 aus einer der vorerwähnten Substanzen dem Rohmaterial beim Schmelzen noch Kohle zuzufügen, falls solche in der Reactionsmasse nicht genügend vorhanden ist. Es soll so sämmtliches Carbid in Cyanid umgewandelt werden.

Zur Reinigung von Alkalicyaniden behandelt Th. Wilton (D. R. P. Nr. 113 675) dieselben mit verflüssigtem Ammoniak. Die dazu empfohlene Vorrichtung besteht aus einem mit Siebboden *b* (Fig. 35) ausgestatteten luftdichten Aufnahmebehälter *a*. Unterhalb des Siebbodens

ist dieser Behälter durch ein Rohr *c* an ein unteres Gefäss *d* angeschlossen. Letzteres ist zur Ermöglichung des Arbeitens mit ununterbrochenem Betriebe durch ein Rohr *e* mit einem Rohrschlangencondensator *f* verbunden, der sich innerhalb eines über dem Behälter *a* angeordneten, an letzteren durch das Rohr *h* mit Absperrhahn *i* angeschlossenen Gefässes *g* befindet. Bei Anwendung dieser Vorrichtung wird das zu reinigende Alkalicyanid gepulvert und in den Aufnahmebehälter *a* eingebracht, worauf man den ganzen Apparat luftdicht verschliesst. Alsdann unterwirft man das Cyanid der Einwirkung des Ammoniaks, indem man letzteres unter einem Drucke, der ausreicht, um es im flüssigen Zustand zu erhalten, hindurchziehen lässt. Bei dem Vorgange wird das Cyanid aus den im rohen Cyanid enthaltenen Verunreinigungen gelöst; die Lösung läuft durch das Rohr *c* in das untere Gefäss *d*, um später aus diesem entnommen zu werden. Die in dem alkalischen Cyanide enthaltenen Verunreinigungen, welche von dem Lösungsmittel unbeeinflusst geblieben sind, bleiben in dem Behälter *a* zurück und können aus diesem herausgenommen werden. Das in dem unteren Gefässe *d* befindliche Ammoniak kann unter Anwendung von Wärme oder auf anderem Wege aus dem gelösten Cyanid heraus verdunstet werden; die Dämpfe ziehen dann durch das Rohr *e* aufwärts, treten nach der in der Rohrschlange *f* erfolgten erneuten Condensirung in das Gefäss *j* und von dort bei geöffnetem Hahn *i* durch das Rohr *h* in den Aufnahmebehälter *a*. Auf diese Weise bleibt das Cyanid in hochgereinigtem Zustande in dem unteren

Fig. 35.



Gefässe *d*, und das als Lösungsmittel benutzte Ammoniak kann zu wiederholten Malen auf das in Behandlung befindliche rohe Cyanid zur Einwirkung gebracht werden, wobei der erforderliche Druck in der Vorrichtung während des ganzen Verfahrens aufrecht erhalten wird. Je nach der Art des zu behandelnden Cyanids kann man das Verfahren etwas ändern. So kann man z. B. bei der Behandlung von Cyankalium in der Weise verfahren, dass das Cyanid, wenn dieses weniger löslich als die ihm zufällig beigemengten Verunreinigungen ist, in dem ersten Behälter *a* zurückbleibt, während die Verunreinigungen in dem unteren Gefässe *d* abgesetzt werden. — Angenommen, es handele sich um ein niedrigprocentiges Cyanid, welches in der Hauptsache durch die Anwesenheit von Alkalicarbonaten und Metalloxyden verunreinigt ist. Da das Cyanid der in NH_3 leichter lösliche Körper ist, so wird in diesem Falle das Cyanid durch Lösung ausgeschieden werden, während die Carbonate und Oxyde zurückbleiben. Handelt es sich dagegen, wie bereits erwähnt, um Cyankalium, welches durch die Anwesenheit von Cyannatrium verunreinigt ist, so wird letzteres, da dieses in NH_3 leichter löslich ist als Cyankalium, durch Lösung ausgeschieden, und das Cyankalium bleibt, vom Cyannatrium befreit, zurück.

Gewinnung von Cyan- und Ferrocyanalkalien aus den Mutterlaugen der Gasreinigungsmassen. Nach J. Lindeman (D. R. P. Nr. 112217) enthalten die bei der Verarbeitung von Gasreinigungsmasse erhaltenen Mutterlaugen Carbonylferrocyanverbindungen. Es werden die Mutterlaugen mit Eisenchlorid versetzt, um die Carbonylferrocyanalkalien bez. alkalischen Erden, welche darin enthalten sind, in Form von violettem Carbonylferroferricyanid, die in Lösung befindliche Ferrocyanverbindung als Berlinerblau zu fällen. Der Niederschlag wird gewaschen und mit einer Lösung von Kali, Natron oder einem Alkalicarbonat zersetzt. Es scheidet sich hierbei Eisenoxydhydrat aus, welches wiederum in Eisenchlorid behufs weiterer Verwendung übergeführt werden kann, während das Carbonylferrocyanalkali, sowie Ferrocyanalkali in Lösung bleibt. Diese Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand von Carbonylferrocyanalkali und Ferrocyanür in Cyanür und Ferrocyanür übergeführt. Um Alkalicyanide herzustellen, wird der Rückstand nach dem Erlenmeyer'schen Verfahren zur Herstellung von Cyaniden aus Ferrocyanüren mit metallischem Natrium erhitzt. Die Umsetzung erfolgt gemäss den Gleichungen:

1) $(CN)_5Fe . CO . K_3 + Na_2 = 3KCN + 2NaCn + Fe + CO,$
2) $(CN)_6FeK_4 + Na_2 = 4KCN + 2NaCN + Fe.$

Um Ferrocyanalkalien aus dem gleichen Rückstand zu erhalten, wird derselbe auf gewöhnlichen Eisenblechen in dünnen Schichten ausgebreitet, mit gepulvertem Eisen bedeckt und mässig erhitzt. Die Reaction pflanzt sich in der ganzen Masse fort und ist in kurzer Zeit beendet. Unter der Einwirkung der Hitze zersetzt sich das Carbonylferrocyanalkali in Ferrocyanür und Cyanalkali.

Aromatische Verbindungen.

Homologe Cumarone im Theer wiesen R. Störmer und J. Boes (Ber. deutsch. 1900, 3013) nach.

Ununterbrochene Destillation von Theer. Nach H. Hirzel (D. R. P. Nr. 112 451) werden Colonnen verwendet, in deren Becken Heizschlangen angeordnet sind, und durch welche man ausserdem directen, möglichst trockenen Wasserdampf in regelbarer Menge von unten nach oben strömen lassen kann. Es ist hierbei die Erweiterung vorhanden, dass die Becken der Colonnen mit kräftiger wirkenden Heizschlangen ausgestattet sind, doch soll die Colonne bei vorliegendem Verfahren keine Fractionirung behufs Abscheidung oder Reindarstellung eines oder mehrerer einzelner Theerbestandtheile bewirken, sondern sie soll aus dem Rohtheer nur eine der niedriger oder höher gehaltenen Colonnentemperatur entsprechende Gesammtheit von Theerölen abtreiben. Dieser Abtrieb bildet daher nur ein Rohmaterial, aus welchem dann erst nach bekannten Methoden die einzelnen Bestandtheile von einander getrennt werden. Mit der heizbaren Colonne vermag man, bei immerhin verhältnissmässig niedrigen Temperaturen, Theeröle von so hohen Siedepunkten zu destilliren, wie solche noch niemals aus Colonnen destillirt worden sind. Selbst die Vacuumdestillation erfordert wesentlich höhere Destillationstemperaturen. — Es wird vielfach von Nutzen sein, den vorgewärmten Theer zunächst eine Destillationscolonne passiren zu lassen, die ganz derjenigen gleich ist, die zum Abtreiben des Rohbenzols aus damit gesättigtem Waschöl nach Pat. 99 379 (J. 1898, 13) benutzt wird, und in welcher der durchgehende Theer auf 108 bis 115° erwärmt und als Destillat die Gesammtheit der im Rohtheer enthalten gewesenen „leichten Oele“ erhalten wird. Der von dieser Colonne abgehende, seiner leichten Oele beraubte Rohtheer wird in heissem Zustande einer zweiten Colonne zugeführt, deren Becken mit kräftiger wirkenden Heizschlangen ausgestattet sind. Auch hierbei lässt man von unten nach oben etwas directen Dampf durchströmen und erwärmt den durch die Becken von oben nach unten fliessenden Theer auf 150 bis 160°. Die von dieser Colonne abgehende Gesammtheit von Theerölen enthält die bei gewöhnlicher Destillation über freiem Feuer erst von 170 bis 300° abdestillirenden Bestandtheile (Mittelöle) ohne jede Beimischung von höher siedenden Oelen, Anthracen und dgl. Die Trennung der Mittelöle von den eigentlichen Schwerölen, welch' letztere bei der Colonnentemperatur von 150 bis 160° nicht mit überdestilliren, ist sehr scharf; auch entstehen keinerlei Zersetzungsproducte. In Folge dessen lässt sich der Theerabtrieb der Colonne leichter auf seine Bestandtheile verarbeiten, als das entsprechende Blasendestillat der Destillation über freiem Feuer. Aus dem neuen Colonnenabtrieb von Steinkohlentheer lassen sich z. B. Carbolsäure und Kresole ohne Anwendung von Chemikalien (Schwefelsäure, Chromsäure und dgl.) leicht farblos und rein gewinnen in grösstmöglicher Ausbeute, wohl der beste Beweis dafür, dass

der Abtrieb völlig frei ist von störenden Zersetzungs- und Nebenproducten, wie solche bei der Blasendestillation stets entstehen. Colonnen ohne Heizschlangen in den Becken vermögen überhaupt aus Rohtheer keinen Antrieb zu geben, der die Theeröle mit enthält, die bei gewöhnlicher Destillation erst bei Temperaturen bis 300° abdestilliren. — Man kann aus dem Rohtheer übrigens auch die Leichtöle und Mittelöle in ihrer Gesammtheit gewinnen, wenn man den Theer ohne Weiteres aus einer auf 150 bis 160° geheizten Colonne destillirt. — Nachdem der Theer die auf 150 bis 160° geheizte Colonne durchflossen hat und unten aus der Colonne, der Leichtöle und Mittelöle beraubt, abfliesst, enthält er ausser Pech (Asphalt) nur noch die eigentlichen Schweröle (Anthracenöle des Steinkohlentheers). Auch die Schweröle lassen sich mittels einer Colonne mit genügend wirksamen Heizschlangen in den Becken abtreiben, wenn man den durchgehenden Theer (unter Verwendung von Dampf von etwa 10 Atm. zur Speisung der Heizschlangen) auf 175 bis 180° erhitzt. Das Destillat aus einer so geheizten Colonne enthält dann Oele und Producte, die bei gewöhnlicher Temperatur über freiem Feuer erst bei Temperaturen von 300 bis 360° überdestilliren.

Nach ferneren Angaben desselben (D. R. P. Nr. 115 921) sind die Beckenböden hohl und dienen unmittelbar als Heizkanäle. Hierdurch wird zunächst eine raschere und gleichmässigere Heizung jedes Colonnenbeckens insofern erzielt, als sich der ganze Beckenboden, dessen Wandung über den Höhlungen so dünn wie möglich gemacht wird, rascher und gleichmässiger erwärmt und seine Wärme an das direct darauf stehende Waschöl, Theer u. dgl. gleichmässiger und rascher abgibt. Dazu trägt noch der Umstand wesentlich bei, dass der Beckenboden eine beträchtlich grössere Heizfläche besitzt als die darüber liegende Dampfschlange. Ferner können die Flüssigkeitsschichten in den einzelnen Becken, weil sie keine Dampfschlangen zu bedecken haben, wesentlich niedriger angenommen werden, was unter Umständen, insbesondere wo es sich um rasche Erwärmung handelt, von grossem Vortheil ist. Ausserdem werden auch die einzelnen Colonnenbecken entsprechend niedriger, d. h. Colonnenapparate von gleicher Höhe bedeutend wirksamer wie die bisher üblichen Apparate. — Ein weiterer Vortheil ist, dass dadurch, dass sich keine Dampfschlangen über den Beckenböden befinden, diese viel leichter von anhaftenden Niederschlägen gereinigt werden können, wodurch ein reineres Destillat erhalten wird. — Das zu reinigende Waschöl bez. der zu destillirende Theer, Erdöl u. dgl. fliesst durch die seitlich oben in der Colonne befindliche Oeffnung *a* (Fig. 36 und 37) ein, während der erhitzte Wasserdampf oder auch erwärmte Gase, beispielsweise die heissen Koksofengase, eventuell auch Hochofengase, unten durch das Ventil *i* in die Colonne *h* geleitet werden. Die als Heizkanäle dienenden, mit Aussparungen *e* versehenen Colonnenbeckenböden *c* stehen durch Dampfröhren *d* mit Ventilen d^1 in Verbindung, derart, dass jedes einzelne Becken in bekannter Weise auf die für die Destillation erforderliche Temperatur gebracht werden kann. Die Durchgangsöffnungen der Colonnen-

böden *e* sind in gleichfalls bekannter Weise durch Hauben (Glocken) *f* überdeckt und die Flüssigkeit gelangt mittels der Ueberfallrohre *g* von

Fig. 36.

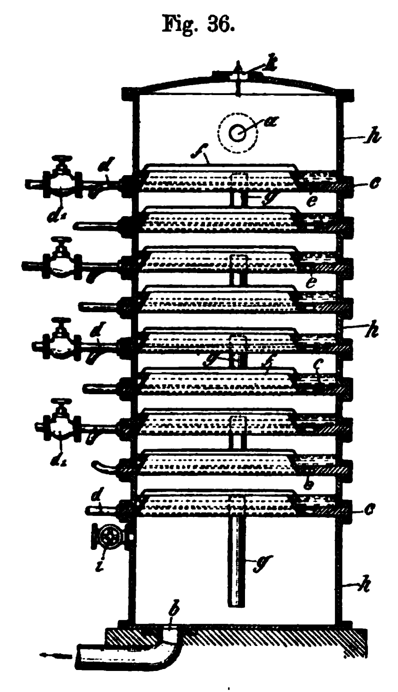
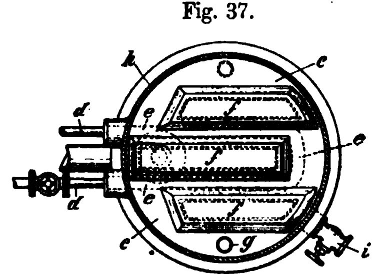


Fig. 37.



einem Becken zum anderen. Der Colonnenrückstand fliesst durch eine Oeffnung *b* im Boden der Colonnen ab, während die eingeführte heisse Luft mit den Destillaten durch eine Oeffnung *k* im Deckel der Colonne aus dieser in bekannter Weise austritt.

Zur Gewinnung von Benzoësäure aus dem Steinkohlentheer wird nach Angabe der Actiengesellschaft für Theer und Erdöl-Industrie (D. R. P. Nr. 109 122) das Leicht- und Mittelöl des Steinkohlentheers in geeigneten Colonnenapparaten in bekannter Weise so fractionirt, dass eine möglichst innerhalb 160 bis 240° siedende Fraction entfällt, wie man sie als Rohmaterial für die Gewinnung von Phenol und Kresol benutzt. Durch Auswaschen mit verdünnter Natronlauge von etwa 1,10 spec. Gewicht in der Kälte werden diese Stoffe entfernt. Das alsdann verbleibende, innerhalb ähnlicher Grenzen siedende Oel, gewöhnlich Putzöl genannt, wird hierauf in ein doppelwandiges, mit Dampf zu heizendes Rührgefäss übertragen, welches mit Kühler und Vorlage derartig verbunden ist, dass die entweichenden Gase und Dämpfe aufgefangen werden können. Man fügt dann Natronlauge von 1,4 spec. Gew. in etwa der zweifachen Menge hinzu, wie sie zur Verseifung des in dem Oel enthaltenen Benzonitrils benöthigt wird, stellt das Rührwerk an und erhitzt unter Einleiten von wenig Wasserdampf so lange, als noch Ammoniak in merkbarer Menge entweicht. Nach wenigen Stunden ist der Process beendet, während dessen die niedriger siedenden Bestandtheile des Putzöls sowie ein ziemlich concentrirtes Ammoniakwasser in der Vorlage aufgefangen werden. Man stellt dann das Rührwerk ab, trennt die untere alkalische Schicht von

der darüberstehenden öligen Schicht und behandelt die erstere mit Kohlensäure oder einer Mineralsäure bis zur Sättigung des überschüssigen Natronhydrats. Hierbei scheiden sich noch Spuren von Phenol und geringe Mengen harziger und öliger Stoffe aus, welche von der fast farblosen, wässerigen Schicht abgehoben werden. Man hat alsdann eine Lösung von fast chemisch reinem benzoësauren Natron, aus der, am besten nach vorhergegangenem Erwärmen, die Benzoësäure durch Zusatz irgend einer stärkeren Säure ausfällt. Nach dem Erkalten ist die Säure in schönen weissen Krystallen aus der Mutterlauge abgeschieden. — Die Gewinnung von Benzoësäure aus dem Putzöl kann auch durch Kochen mit einem anderen Alkali und selbst mit Kalk und Baryt bewirkt werden, doch ist das Verfahren der geringen Löslichkeit wegen weniger empfehlenswerth. — Das Verfahren soll eine reine und völlig chlorfreie Benzoësäure, wie sie bisher nur aus dem Benzoëharz erhalten wurde, liefern.

Das Verfahren zur Trennung von m- und p-Kresol von F. Raschig (D. R. P. Nr. 114 975) beruht darauf, dass die durch Sulfuriren des Gemisches beider Kresole erhaltenen Sulfosäuren beim Behandeln mit überhitztem Dampf bei verschiedenen Temperaturen Spaltung in Kresol und Schwefelsäure erfahren. Die m-Kresolsulfosäure wird bereits bei einer Temperatur von etwa 120 bis 130° gespalten, während die p-Kresolsulfosäure bei dieser Temperatur intact bleibt und erst bei etwa 140 bis 160° unter Abspaltung von p-Kresol zerlegt wird. Zur Ausführung des Verfahrens behandelt man das technische Gemisch von m-Kresol und p-Kresol, welches etwa 60 Proc. von dem ersteren und etwa 40 Proc. von dem letzteren enthält, mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure, wobei man zweckmässig 100 k des Kresolgemisches in etwa 400 k concentrirter oder etwa 300 k rauchender Schwefelsäure mit 20 Proc. SO_3 löst. Bei Anwendung von concentrirter Säure erhitzt man etwa eine Stunde lang auf 100°, während beim Sulfuriren mittels rauchender Säure die Reaction unter beträchtlicher Wärmeerhöhung ohne jede Wärmezufuhr von aussen stattfindet. Die Mengenverhältnisse zwischen Kresolgemisch und Säure können von den angegebenen abweichen; die letzteren haben sich aber als besonders zweckmässig erwiesen. Das Reactionsgemisch wird nun bei einer etwa zwischen 120 und 130° liegenden, jedenfalls 130° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur mit überhitztem Dampf behandelt. Diese Temperaturgrenze kann man am einfachsten dadurch regeln bez. innehalten, dass man dem Reactionsproduct so viel Wasser beimischt, dass sein Siedepunkt bei 125 bis 130° liegt. Beim Einleiten des Dampfes findet nun, sobald die angegebene Temperatur erreicht ist, glatte Spaltung der m-Kresolsulfosäure statt in Schwefelsäure und m-Kresol, welches abdestillirt, während die p-Kresolsulfosäure unzersetzt zurückbleibt. Letztere kann nach dem Abdestilliren des m-Kresols ebenfalls durch überhitzten Dampf bei höherer Temperatur gespalten werden.

Nach weiteren Angaben desselben (D. R. P. Nr. 112 545) wird das technische Gemisch von m- und p-Kresol mit einer grösseren Menge

concentrirter oder rauchender Schwefelsäure, als zur Umwandlung der Kresole in ihre Sulfosäuren erforderlich ist, so lange erhitzt, bis die Bildung der Sulfosäuren erfolgt ist. Sodann lässt man das Reactionsproduct stehen, bis die p-Kresolsulfosäure auskrystallisirt ist, und trennt die Krystalle von der Mutterlauge. Die Krystalle der p-Kresolsulfosäure scheiden sich besonders schnell und schön ab, wenn nach der Sulfurirung eine geringe Menge Wasser in das Gemisch gegeben wird. Es kommt dann ein Hydrat der p-Kresolsulfosäure zur Abscheidung. Da auch das Natriumsalz der p-Kresolsulfosäure in Schwefelsäure unlöslich ist, so kann man auch nach erfolgter Umwandlung der beiden Kresole in ihre Sulfosäuren durch Zusatz von Natriumsulfat oder anderen leicht löslichen Natriumverbindungen, wie das Acetat, Carbonat oder Chlorid, die p-Kresolsulfosäure in ihr Natriumsalz umwandeln, das dann ebenfalls auskrystallisirt. Aus den Sulfosäuren gelangt man durch Abspaltung der Sulfogruppen in üblicher Weise mittels überhitzten Wasserdampfes wieder zu den Kresolen. — 10 k eines technischen Gemisches von etwa 60 Proc. m-Kresol und 40 Proc. p-Kresol werden in 40 k concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung eine Stunde auf 100° erhitzt. Alsdann bleibt sie eine Woche lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Sie geht in dieser Zeit in einen Krystallbrei über, welcher aus Krystallen von p-Kresolsulfosäure und einer Mutterlauge von m-Kresolsulfosäure und überschüssiger Schwefelsäure besteht. Die Krystalle werden durch Filtriren, Abpressen oder Centrifugiren von der Flüssigkeit getrennt. Sowohl aus den Krystallen, wie auch aus der Flüssigkeit kann man durch überhitzten Wasserdampf die Schwefelsäure abspalten und reines p- und m-Kresol herstellen. Handelt es sich aber um Darstellung von Trinitro-m-Kresol, so wird man natürlich diese Operation ersparen und die Mutterlauge direct nitriren. — 10 k des genannten Gemisches von m- und p-Kresol gebrauchen zur vollständigen Nitrirung 100 k Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,38 (40° B.) und liefern 10 k Trinitro-m-Kresol. Hat man aber nach obiger Vorschrift das p-Kresol in Gestalt seiner Sulfosäure abgeschieden, so sind zur vollständigen Nitrirung nur 50 k Salpetersäure nöthig und die Ausbeute beträgt 9,5 k Trinitro-m-Kresol. Sie fällt natürlich etwas geringer aus, weil ein kleiner Theil der m-Kresolsulfosäure an den Krystallen der Parasäure haften bleibt und sich damit der Nitrirung entzieht. — 10 k desselben Gemisches von m- und p-Kresol werden in 30 k Oleum mit 20 Proc. SO_3 aufgelöst. Dabei tritt eine Erhöhung der Temperatur auf 160° ein und die Sulfurirung vollzieht sich augenblicklich und ohne äussere Wärmezufuhr. Nunmehr kühlt man ab und mischt unter stetiger Kühlung, so dass die Temperatur nicht über 50° steigt, 10 *l* Wasser hinzu. Das Gemisch erstarrt schon in 24 Stunden vollständig und wird genau wie angegeben aufgearbeitet. — 10 k desselben Gemisches von m- und p-Kresol werden in 25 k concentrirter Schwefelsäure gelöst und 1 Stunde lang auf 100° erhitzt. Alsdann fügt man eine warme Lösung von 4 k wasserfreiem Natriumsulfat in 20 k Wasser hinzu, mischt und lässt bis zur vollständigen Abkühlung stehen.

Es entsteht ein Krystallbrei, bestehend aus Krystallen von p-kresolsulfosaurem Natron und einer Lauge von m-Kresolsulfosäure, Schwefelsäure und geringen Mengen überschüssigen Natriumsulfates. Der Brei wird wie oben in einen festen und einen flüssigen Theil zerlegt. Die Flüssigkeit kann man auch hier entweder direct nitriren oder aber durch Wasserdampf auf m-Kresol verarbeiten.

Verfahren zur Gewinnung eines hochprocentigen Anthracens aus Rohanthracen der Actiengesellschaft für Theer- und Erdöl-Industrie (D. R. P. Nr. 111 359) besteht darin, dass man das Rohanthracen zunächst schmilzt und theilweise krystallisiren lässt, aus den abgeschiedenen Krystallen das Carbazol durch Schmelzen mit Aetzkali bei etwa 260°, bei welcher Temperatur Schichtenbildung zwischen dem Carbazolkalium und Anthracen erfolgt, mit der unteren Schicht entfernt und das die obere Schicht bildende carbazolfreie Anthracen behufs Entfernung der letzten Reste von Phenanthren mit einem Benzolkohlenwasserstoffe, insbesondere mit gewöhnlichem Handelsbenzol, von dem etwa 90 Proc. unterhalb 100° übergehen, behandelt. — Das Rohanthracen wird geschmolzen und dann in einen etwa 20 hk oder mehr fassenden, gut isolirten Metallkessel übergeführt und dort langsam erkalten gelassen. Nachdem etwa 50 Proc. von der Masse auskrystallisirt sind, lüftet man die am Boden des Gefässes angebrachte Ablassöffnung, welche bei der Beschickung mit einem Stöpsel verschlossen war, und lässt nun alles Flüssige in ein ähnlich montirtes Gefäss ab, in welchem durch wiederholtes theilweises Abkühlen und Krystallisiren der Flüssigkeit noch ein grosser Theil des darin gelöst gewesenen Anthracens gewonnen werden kann. Das aus diesem zweiten Abkühlungsprocess entfallende Krystallgut II mit niedrigerem Anthracenreingehalt wird durch erneutes Umschmelzen ähnlich hoch angereichert wie das erst erhältliche Krystallgut I, dessen Reingehalt etwa 45 bis 50 Proc. beträgt. Das Krystallgut I bringt man in eine mit Rührwerk versehene gusseiserne Blase, in der es aufs Neue geschmolzen wird. Man stellt dann das Rührwerk an und lässt nunmehr in die nur wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzte Masse langsam heisse 50proc. Kalilauge einfliessen, deren Menge vorher durch Feststellung des in den Krystallen enthaltenen Carbazols bestimmt ist. Bedingung für das Eintreten der Schichtenbildung ist, dass die Temperatur von etwa 260° nicht wesentlich überschritten wird bez. die Zersetzungstemperatur des Carbazolkaliums nicht erreicht wird. Nachdem die Reaction vorüber, stellt man das Rührwerk ab. Die Schmelze trennt sich in zwei Schichten; die untere Schicht von dünnflüssigem, geschmolzenem Carbazolkalium zieht man durch den am Boden des Schmelzgefässes angebrachten Hahn ab. Sodann zieht man die Anthracenschicht in ein zwischen Schmelzblase und Löseapparat angeordnetes Gefäss ab, in dem sie sich bis wenig über den Schmelzpunkt des Anthracens abkühlt und aus welchem sie hierauf in das mit Rührwerk und Rücklaufkühler versehene Lösegefäss eingeführt wird. Letzteres enthält die gleiche Gewichtsmenge Benzol,

am besten das sog. 90er Benzol des Handels, indessen ist auch jede andere Theerbenzolfraction, selbst das Schwerbenzol, auch Solvent Naphta genannt, geeignet. Das Benzol hält das noch im Anthracen enthaltene Phenanthren in Lösung, das Anthracen bleibt ungelöst und kann nach dem Abpressen oder Abschleudern als feines, schwach braunes Pulver mit einem von der Dauer des Nachwaschens abhängigen Reingehalt (über 90 Proc. Anthracen) erhalten werden.

Zum Reinigen von Anthracen laugt man nach Th. Wilton (D. R. P. Nr. 113 291) das Rohanthracen mit flüssigem Ammoniak unter hohem Druck aus. Die Vorrichtung wurde bereits beim Cyan (S. 33) beschrieben. Das zu reinigende Anthracen wird gepulvert und in den Aufnahmebehälter eingebracht, worauf man den ganzen Apparat luftdicht verschliesst. Alsdann unterwirft man das Anthracen der Einwirkung des Ammoniaks, indem man letzteres in flüssiger Form und unter hohem Druck, beispielsweise von 9 Atm., hindurchgehen lässt. Bei dem Vorgange läuft die Masse, welche aus dem in Behandlung befindlichen Anthracen ausgeschieden wird, in flüssiger Form in das untere Gefäss, von welchem sie später entnommen wird, während der von dem Lösungsmittel nicht beeinflusste Rückstand zurück bleibt und aus diesem entnommen werden kann.

Oxydation organischer Stoffe im elektrolytischen Bad. Nach F. Darmstädter (D. R. P. Nr. 109 012) ist es durch Elektrolyse möglich, nicht nur das im Chromsulfat vorhandene Chrom direct wieder in Chromsäure überzuführen, sondern dabei auch sämmtliche Schwefelsäure wieder nutzbar zu machen. Als besonders vortheilhaft erweist sich bei der Oxydation organischer Körper in Verbindung mit diesem Regenerationsverfahren die Vornahme der Oxydation direct in dem elektrolytischen Bade. So kann man z. B. in der angegebenen Weise leicht Chinon aus Anilin herstellen. Man löst zu diesem Zwecke das letztere direct in dem aus Chromsulfat und Schwefelsäure bestehenden, gekühlten Bad auf und elektrolysirt unter steter Bewegung der Flüssigkeit. Dabei findet eine vollständige Ueberführung in Chinon ohne bemerkenswerthe Verluste statt. In analoger Weise lässt sich Acetaldehyd aus Aethylalkohol darstellen, indem man den letzteren in einem Lösungsgemisch von Chromsulfat und Schwefelsäure auflöst und das letztere der Elektrolyse unterwirft. In beiden Fällen sind kaum Spuren von saurer Chromsäure wahrzunehmen, da dieselbe in demselben Maasse, wie sie entsteht, zur Oxydationswirkung kommt. — Als besonders zweckmässig erweist sich die Anwendung dieses Oxydations- und Regenerationsverfahrens auf gewisse aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Anthracen und Naphtalin. Die Ueberführung derselben in Anthrachinon bez. Phtalsäure erfordert ganz besondere Sorgfalt in der Verwendung der Chromsäure als Oxydationsmittel, da dieselben besonders leicht vollständig verbrannt werden. Sowie die Chromsäurelösung zu den in verdünnter Schwefelsäure suspendirten Ausgangsmaterialien etwas zu rasch zufliesst und dadurch in concen-

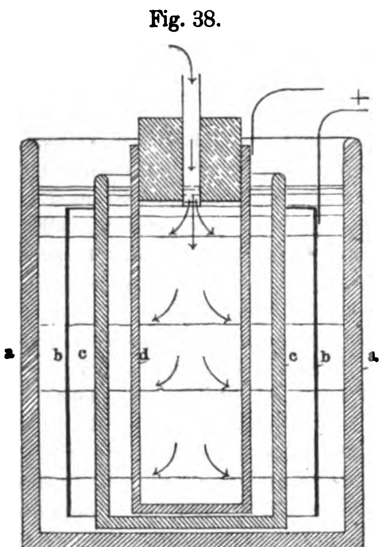
trirter Form zur Einwirkung kommt, ist die Folge eine viel schlechtere Ausbeute an fertigem Product in Folge Verbrennens eines mehr oder weniger grossen Theils des Ausgangsmaterials. Dieser Fehler wird bei dem vorliegenden Verfahren vermieden. Man trägt das zu oxydirende Naphtalin oder Anthracen in die schwefelsäurehaltige Chromsulfatlauge ein und elektrolysirt unter guter Bewegung derselben. — In gleicher Weise lassen sich auch die verschiedensten anderen löslichen und unlöslichen organischen Stoffe nach dem beschriebenen Verfahren mit grossem Vortheil und ohne Anwendung besonderer Vorsichtsmaassregeln oxydiren. Ein weiterer Vorzug dieses Verfahrens soll darin liegen, dass man bei der Regeneration der Chromsäure eine sehr hohe Stromausbeute erzielt. Wenn man Chromsulfat im elektrolytischen Bad oxydirt, ohne gleichzeitig reducirende organische Stoffe einzutragen, so verläuft der Process in der Weise, dass zu Anfang, so lange viel unoxydirtes Chromsulfat vorhanden ist, fast aller elektrolytisch abgeschiedene Sauerstoff zur Wirkung kommt, also die Stromausbeute eine sehr gute ist. Je weiter nun die Umwandlung des Chromsulfats fortschreitet, desto mehr Sauerstoff wird entweichen, ohne zur Oxydationswirkung zu kommen, desto schlechter wird also die Stromausbeute. Dem gegenüber erzielt man, wenn man in dem elektrolytischen Bade gleichzeitig mit der Regeneration der Chromsäure die Oxydation der organischen Stoffe vornimmt, eine sehr hohe Stromausbeute. Denn da in diesem Falle jede Spur von Chromsäure momentan wieder in Chromsulfat übergeht, ist stets grosser Ueberschuss an dem letzteren vorhanden, wodurch der elektrolytisch erzeugte Sauerstoff sehr vollständig ausgenutzt wird. Dabei kann man in den meisten Fällen die Verwendung von Diaphragmen für den elektrolytischen Process entbehren. Da die Chromsäure zumeist sofort nach ihrer Entstehung zur Oxydationswirkung kommt, werden kaum Spuren derselben bis zur Kathode hingelangen; in derartig verdünntem Zustande wird sie aber durch den Wasserstoff so gut wie gar nicht angegriffen. Man kann also in den meisten Fällen die Diaphragmen entbehren, wodurch nicht nur die Apparatur bedeutend einfacher und billiger wird, sondern auch der Verbrauch an elektrischer Energie wegen des geringeren Widerstandes der Elektrolyten erheblich verringert wird. Nur in solchen Fällen ist die Verwendung von Diaphragmen nicht zu umgehen, wo das organische Oxydationsproduct durch die Einwirkung des Wasserstoffes an der Kathode eine unerwünschte Veränderung erleiden könnte. (Vgl. Bd. 1, S. 467.) Wenn die Oxydation der organischen Körper und die Regenerirung der Chromlauge in getrennten Apparaten stattfinden, wird man im Allgemeinen mit Laugen arbeiten, die an Chromoxyd möglichst concentrirt sind, etwa 10 bis 12 Proc. und mehr davon enthalten, damit das lästige Ueberführen der Laugen vom elektrolytischen Bade nach dem Oxydationsgefäss und zurück, sowie andere lästige Operationen möglichst selten vorgenommen zu werden brauchen. Bei dem vorliegenden Verfahren ist das nicht nöthig, und es reicht vollständig aus, wenn die Lauge etwa 4 bis 5 Proc. Chromoxyd

oder auch weniger enthält. Den Gehalt an Schwefelsäure wählt man zweckmässig ziemlich hoch (zu etwa 20 bis 25 Proc.), um die Leitfähigkeit der Lauge möglichst zu erhöhen. Die Stromstärke kann in weiten Grenzen wechseln, und man erhält gleich gute Ausbeuten bei Stromstärken von 0,5 bis 5 Amp. auf 1 qdc und mehr. Die benöthigte Spannung schwankt, entsprechend der Stromstärke, ebenfalls in ziemlich weiten Grenzen. Sie betrug bei den Versuchen zwischen 2,5 und 4 Volt.

Elektrolytische Behandlung von Nichtelektrolyten. Nach Böhringer & Söhne und C. Messinger (D.R.P. Nr. 109051) wurden bis jetzt Stoffe, besonders organische, welche die Elektricität schlecht leiten, derart der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt, dass man dieselben in einem geeigneten Lösungsmittel als Elektrolyten der Elektrolyse unterwarf. Als solche Lösungsmittel wurden fast ausschliesslich concentrirte Säuren, wie concentrirte Salzsäure, Schwefelsäure, Eisessig, oder mit Wasser leicht mischbare organische Flüssigkeiten, wie Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton, in Verbindung mit Elektrolyten verwendet. Bei dieser Arbeitsweise machen sich jedoch drei Nachtheile in hervorragender Weise bemerkbar. Zunächst betheiligen sich die Lösungsmittel an der Reaction (wie z. B. die als Lösungsmittel dienende concentrirte Schwefelsäure bei der elektrolytischen Reduction des Nitrobenzols eine Umlagerung des primär entstandenen Phenylhydroxylamins bewirkt), zweitens ist eine immerhin beträchtliche Spannung der Elektricitätsquelle erforderlich, da die Leitfähigkeit selbst gut leitender Elektrolyte (durch innige Vermischung mit einem Nichtelektrolyten) herabgedrückt wird. Drittens aber sind zur vollständigen Lösung geringer Mengen der Nichtelektrolyte in der Regel bedeutende Quantitäten Lösungsmittel nöthig, welche zudem mit Vortheil nur im concentrirten Zustande verwendet werden können, wodurch wiederum zur Zersetzung ein Strom von hoher Spannung nöthig ist. — Es wurde nun gefunden, dass diese Missstände sich beseitigen lassen, wenn in einem elektrolytischen Bade mit den schlecht leitenden Substanzen ein poröser Leiter 1. Klasse zu einer Elektrode des Nichtelektrolyten ausgebildet wird, so dass der letztere die Stelle eines Depolarisators vertritt, der in Folge seiner überaus feinen Vertheilung mit den an der Elektrode ausgeschiedenen Gasen in sehr energischer Weise reagirt, also die beabsichtigten secundären Reactionen eingeht. Hierbei sinkt in Folge der raschen Depolarisation die elektromotorische Gegenwirkung des durch die Gasausscheidung hervorgerufenen Polarisationsstromes, d. h. der mit dem Nichtelektrolyten beladene Pol verhält sich wie eine lösliche unpolarisirbare Elektrode, es ist also zur Elektrolyse ein Strom von geringerer Spannung genügend. — Die Ausbildung des Leiters 1. Klasse zu einer Elektrode des Nichtelektrolyten erfolgt dadurch, dass der Nichtelektrolyt, z. B. Nitrobenzol, von einem porösen Leiter, z. B. Kohle, aufgesaugt wird, welches Aufsaugen durch Hindurchsaugen oder Hindurchdrücken bewirkt werden kann. Feste Körper müssen in einem

geeigneten nichtdissociirenden Lösungsmittel, z. B. Benzol, gelöst werden und lassen sich dann ebenso behandeln. — In einem Behälter *a* (Fig. 38) befindet sich eine Bleielektrode *b*, ein Thondiaphragma *c* und in letzterem eine Kohlenzelle *d*. Die Bleielektrode diene als Anode, die Kohlenzelle als Kathode. Das Gefäss *a* und die Thonzelle *c* werden mit 30proc. Schwefelsäure als Elektrolyt gefüllt, während durch die Kohlezelle *d* Nitrobenzol bei einem Ueberdruck von etwa 0,5 Atm. hindurchgedrückt wird. Durch die feine Vertheilung des Nitrobenzols auf der Kohlenelektrode ist diese nun gewissermaassen zu einer Nitrobenzolelektrode geworden, und der an dieser Nitrobenzolkathode ausgeschiedene Wasserstoff tritt mit derselben sehr rasch und vollkommen in Reaction. Elektrolysirt man bei einer Stromdichte von 2 Amp. auf 1 qdc und beobachtet, dass die Temperatur des Bades 25° nicht übersteigt, so wird hierbei das Nitrobenzol nur zu Phenylhydroxylamin reducirt, welches nach dem Neutralisiren der schwefelsauren Lösung leicht mit Aether extrahirt werden kann. Während des Versuches beträgt die Badespannung nur 2,5 bis 3 Volt. — Es kann natürlich das Nitrobenzol mit dem gleichen Erfolg auch durch die Kohlezelle gesaugt werden; hierbei ist dann das Gefäss *a* mit einem Deckel luftdicht zu verschliessen und mit einem Saugrohr zu versehen. Bei dieser Versuchsanordnung wird Phenylhydroxylamin in befriedigender Ausbeute erhalten, da bei der niederen Temperatur eine Umlagerung in Amidophenol in erheblichem Maasse nicht eintritt.

Fig. 38.



Elektrolytische Reduction von Halogennitrobenzolen, Nitrobenzolsulfosäuren und Nitrobenzolcarbonsäuren. Nach A. Wülfing (D. R. P. Nr. 108 427) lässt sich das im Hauptpatent 100 234 (J. 1898, 315) beschriebene Verfahren zur elektrolytischen Reduction von Nitrobenzol und Nitranisol, sowie deren Homologen in einer durch Alkalisalze organischer Säuren leitend gemachten Kathodenflüssigkeit nicht ohne Weiteres auf beliebige Substitutionsproducte des Nitrobenzols ausdehnen. So liefern sämmtliche drei Nitrophenole nach diesem Verfahren keine Azokörper; von den drei Nitranilinen führt bloss m-Nitranilin zum m-Diamidoazobenzol. Für Halogenderivate, Sulfosäuren und Carbonsäuren des Nitrobenzols hat sich auf Grund systematischer Versuche das Verfahren des Hauptpatentes als

brauchbar erwiesen. Die Endproducte dieser Reduction in schwach alkalischer Lösung (die Hydrazokörper) können auf bekannte Weise in die entsprechenden substituirten Benzidine umgelagert werden. — 20 g m-Nitrochlorbenzol und 5 g Natriumacetat werden in 350 cc Spiritus von 70 Proc. gelöst, die Lösung in die Kathodenkammer eingefüllt und 10,9 Ampèrestunden elektrolysirt. Hierbei scheidet sich der in Alkohol schwer lösliche Azoxykörper in gelblichen feinen Nadeln aus, die bei genügender Erwärmung wieder in Lösung gehen. Bei weiterer Zuleitung von 2,7 Ampèrestunden Strom gelangt man zum m-Dichlorazobenzol. Der Azokörper krystallisirt in feinen rothgelben Nadeln und ist sehr leicht auch in verdünntem Spiritus löslich. Setzt man nun die Reduction noch weitere 3,4 Ampèrestunden fort, so erhält man das m-Dichlorhydrazobenzol, das auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung in feinen weissen Nadeln, die sich an der Luft schnell röthen, gefällt wird. Das m-Dichlorhydrazobenzol lässt sich bekannte Weise leicht in das entsprechende m-Dichlorbenzidin umlagern. Letzteres ist leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich und schmilzt bei 163°. Die elektrolytische Reduction der Nitrobenzolsulfosäuren, sowie der Nitrobenzolcarbonsäuren, deren Natriumsalze bekanntlich in Wasser löslich sind, wird in wässeriger, durch Natriumacetat leitend gemachter Lösung ausgeführt. — Oder 30 g m-nitrobenzolsulfosaures Calcium werden in 300 cc Wasser gelöst und aus der siedenden Lösung der Kalk durch Soda ausgefällt. Man filtrirt die Lösung des Natriumsalzes der m-Nitrobenzolsulfosäure vom kohlensauren Kalk ab, setzt 5 g Natriumacetat hinzu und bringt diese Lösung in die Kathodenkammer, wo man eine Strommenge von 14,4 Ampèrestunden zuführt. Es erfolgt Reduction zur Azobenzol-m-disulfosäure, welche gelbliche, schwach rothgefärbte Nadeln bildet; darauf elektrolysirt man weitere 3,6 Ampèrestunden, worauf das Natriumsalz der Hydrazobenzol-m-disulfosäure aus der Kathodenflüssigkeit eventuell nach Eindampfen der Lösung in feinen weissen Nadeln auskrystallisirt. Durch Umlagern dieser Hydrazobenzol-m-disulfosäure auf bekannte Weise erhält man die Benzidin-m-disulfosäure, die in gut ausgebildeten rhombischen Krystallen oder in feinen Nadeln auskrystallisirt. Die o- und m-Nitrobenzoësäuren bilden, in gleicher Weise wie die Nitrobenzolsulfosäuren reducirt, je nach der Dauer der Reduction, die bereits bekannten Azo- und Hydrazobenzoësäuren. Letztere lassen sich auf bekannte Weise in die Benzidindicarbonsären, die man gewöhnlich mit dem Namen Diamidodiphensäuren bezeichnet, umlagern. — Oder 30 g o-Nitrobenzoësäure werden in 600 cc Wasser unter Zusatz von Soda gelöst und 10 g Natriumacetat, in wenig Wasser gelöst, zur ersten Lösung zugesetzt. Man leitet zuerst 19,7 Ampèrestunden Strom zu, wobei Reduction zur Azobenzol-o-dicarbonsäure erfolgt. Das Natriumsalz derselben krystallisirt in gelblichen Nadeln und ist in kaltem Wasser wenig, in heissem schwer löslich. Durch weitere Zufuhr von 4,3 Ampèrestunden gelangt man zu der Hydrazobenzol-o-dicarbonsäure, die durch Essigsäure in

feinen weissen Nadeln ausgefällt wird. Durch Mineralsäuren wird die Hydrazobenzol-o-dicarbonsäure in die entsprechende Benzidin-m-dicarbonsäure (o-Diamidodiphensäure) umgelagert. Letztere wird aus ihren Salzen durch Essigsäure in zeisiggrünen Nadeln ausgefällt. — Oder 30 g m-Nitrobenzoësäure werden in 600 cc Wasser unter Zusatz der entsprechenden Menge Soda gelöst und der Lösung 10 g Natriumacetat zugefügt. Man elektrolysirt 19,7 Ampèrestunden behufs Reduction zu Azobenzol-m-dicarbonsäure, deren Natriumsalz gelbe Krystallnadeln bildet und in kaltem Wasser schwer löslich ist. Nach weiterer Stromzufuhr von 4,3 Ampèrestunden gelangt man zu der Hydrazobenzol-m-dicarbonsäure, die aus ihren Salzen durch Essigsäure in feinen weissen Nadeln ausgefällt wird. Letztere wird auf bekanntem Wege umgelagert in Benzidin-o-dicarbonsäure, deren salzsaures Salz in Wasser und verdünnten Säuren sehr leicht löslich ist, durch Uebersättigen mit concentrirter Salzsäure aber zum Theil ausgefällt wird.

Eletrolytische Darstellung von Benzidinen. Nach W. Löb (D. R. P. Nr. 116467) gestattet folgendes Verfahren glatt und ohne Nebenproducte, wie Azobenzol bez. Hydrazobenzol, das directe Reductionsproduct des Nitrobenzols bez. Nitrosobenzols, das Azoxybenzol, darzustellen und dieses weiter ohne Berührung der Azophase durch Reduction in saurer Lösung in Benzidinsalz überzuführen, dem Umlagerungsproduct des unmittelbar aus Azoxybenzol entstehenden Hydrazobenzols. Dieser gegenüber dem Verfahren des Pat. 116871 günstigere Erfolg soll dadurch erreicht werden, dass das Nitrobenzol nicht in Lösung, sondern in wässeriger Suspension unter Anwendung eines starken Rührers der Elektrolyse unterworfen wird. Die Löslichkeit des Nitrobenzols in verdünnter Natronlauge und in einer verdünnten Alkalisalzlösung genügt bei starker Rührung, um eine quantitative Stromausnutzung herbeizuführen. Beginnt Wasserstoffentwickelung, so ist alles Nitrobenzol in Azoxybenzol verwandelt, ohne dass eine Ueberführung desselben in Hydrazobenzol stattfindet. Die Ursache für dieses Verhalten liegt darin, dass das Azoxybenzol (schon in alkalischer Lösung ein träger Depolarisator) bei seiner äusserst geringen Löslichkeit in wässerigen Flüssigkeiten, also in Suspension in alkalischer Lösung, praktisch nicht mehr als Depolarisator wirkt. Wohl geschieht das aber in saurer Suspension, und deshalb ist es nur nöthig, nach Erreichung der Azoxyphase entsprechend anzusäuren, um nun bei weiterer Reduction sofort das Benzidinsalz in guter Ausbeute zu erhalten. — Der Schwerpunkt des Verfahrens liegt also in der glatten Ueberführung des Nitrokörpers in den Azoxykörper und in der Wahl desselben als Ausgangspunkt der sauren Reduction, wodurch natürlich alle Umlagerungsproducte des vermiedenen Phenylhydroxylamins fortfallen. Die kathodischen Stromdichten können innerhalb weiter Grenzen schwanken; als Kathoden sind nur in Alkalien nicht chemisch angreifbare Metalle verwendbar, da gelöste Schwermetalle die Reduction stark beeinflussen. Quecksilber, Platin und Nickel bewähren sich gut. Zweckmässig con-

struirt man die Kathoden selbst als Rührer und trennt Kathoden und Anodenlösung durch Diaphragmen. — Während bei der Reduction bis zur Azoxystufe die Temperatur ohne wesentliche Bedeutung zu sein scheint, erfordert die saure Reduction niedrige Temperatur (bis + 20°), um eine Diphenylinbildung zurückzudrängen. Die Concentration der Säure ist so zu wählen, dass Umlagerung des Azoxybenzols oder Spaltung bei der weiteren Reduction vermieden werden. — 10 Th. Nitrobenzol werden in 40 bis 60 Th. einer 2 bis 4 Proc. wässerigen Natronlauge oder in einer entsprechend concentrirten Alkalisalzlösung suspendirt und unter der Thätigkeit eines Rührers, welchen die Kathode selbst bilden kann, unter Benutzung von Platin-, Nickel- oder Quecksilberkathoden mit Stromdichten bis etwa 10 Amp. auf 100 qc bei einer Temperatur von 80 bis 100° bis zur Azoxystufe reducirt. Sodann lässt man 20 Th. Schwefelsäure in 50 Th. Wasser zufliessen und reducirt bei gewöhnlicher Temperatur, bis alles Azoxybenzol in Benzidinsulfat verwandelt ist. — o-Nitrotoluol wird in genau gleicher Weise zu o-Azoxytoluol reducirt und dieses nach dem Ansäuren wie oben in Tolidinsulfat übergeführt. (Vgl. Ber. deutsch. 1900, 2329.)

Eine weitere Abhandlung desselben (Z. Elektr. 7, 322) führt zu folgenden Schlüssen: 1. Bei der elektrolytischen Darstellung des Benzidins in saurer Lösung kann die Umlagerungsgeschwindigkeit des intermediär auftretenden Hydrazobenzols in ein bestimmtes Verhältniss zur Reductionsgeschwindigkeit gebracht werden. Hierdurch lassen sich die Bedingungen ermitteln, unter denen das Hydrazobenzol gleich nach seiner Entstehung, also in sehr geringer Concentration, zu Benzidin umgelagert und die Diphenylinumlagerung sehr in den Hintergrund gedrängt wird. 2. Bei der sauren Reduction zu Benzidin kann man nicht vom Nitrobenzol ausgehen, da die Zwischenphasen und deren Umlagerungsproducte, vornehmlich als Phenylhydroxylamin, die Ausbeute an Benzidin sehr beeinträchtigen. 3. Als Ausgangspunkte der sauren Reduction sind daher Azo- oder Azoxybenzol zu wählen, welche beide elektrolytisch in Alkali- oder Alkalisalzlösung mit vorzüglichen Ausbeuten darstellbar sind und bei ihrer weiteren Reduction in saurer Lösung mit guten Ausbeuten (etwa 80 Proc.) Benzidin liefern. 4. Für die sämmtlichen besprochenen Elektrolysen leisten Quecksilberkathoden die besten Dienste. Eine wesentliche Bedingung für den Verlauf der Versuche, vornehmlich in Bezug auf die Stromausbeute, ist die Thätigkeit der Rührer.

Die elektrolytische Reduction aromatischer Mononitroverbindungen in schwach alkalischer Lösung bespricht ausführlich K. Elbs (Z. Elektr. 7, 133), — A. Rohde (das. S. 338) die elektrochemische Reduction von Nitroverbindungen.

Zur Darstellung von Nitrophenolen aus Nitrokohlenwasserstoffen behandelt A. Wohl (D. R. P. Nr. 116790) letztere mit trockenen feinvertheilten Aetzalkalien. 100 Th. pulverisirtes Aetzkali werden in einem Rührapparat allmählich mit 30 Th. Nitrobenzol versetzt. Nachdem durch Zufuhr von wenig Wärme die Reaction eingeleitet

ist, wird die Temperatur derart geregelt, dass 45 bis 50° nicht überschritten werden. Nach Verlauf von 4 Stunden ist die Wirksamkeit des Kalis erschöpft. Die hochroth gefärbte, immer noch pulverige Masse wird allmählich unter Kühlen in 770 Th. Wasser eingetragen und gut verrührt. Nach vollständigem Abkühlen wird das ungelöste o-Nitrophenolkalium abfiltrirt, in Wasser gelöst und zur Entfernung von unverbrauchtem Nitrobenzol mit Dampf abgeblasen. Die ölfreie Salzlösung wird mit einer Mineralsäure eben übersäuert, wobei Nitrophenol unter Entfärbung als ein Oel ausfällt, welches bald erstarrt. Beim Abblasen mit Wasserdampf destillirt Orthonitrophenol über, das nach dem Trocknen vollkommen rein ist, während aus dem Rückstand durch organische Lösungsmittel noch geringe Mengen von p-Nitrophenol (Schmelzp. 112) extrahirt werden können. — Man kann einen Theil des Alkalis durch Kalk ersetzen, wodurch die Regulirung der Temperatur erleichtert wird. — 50 Th. m-Nitrotoluol werden mit 100 Th. gepulvertem Kali bei gewöhnlicher Temperatur etwa 24 Stunden gut verrührt. Die anfänglich schwarz gefärbte Masse wird mit der Zeit roth. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben. Das mit Wasserdampf übergehende Oel wird bald fest. Nach dem Abfiltriren, Pressen und Trocknen werden feine, lange Nadeln erhalten, welche sich in allen Eigenschaften mit m-Nitro-o-kresol (Schmelzp. 69) identisch erweisen. — 10 Th. α-Nitronaphtalin vom Schmelzp. 60° werden in gleicher Weise unter Einhaltung einer Temperatur von 50 bis 60° mit 20 Th. pulverisirtem Aetznatron behandelt. Nach dem Aufarbeiten resultirt mit allen Eigenschaften das α-Nitro-β-naphtol vom Schmelzp. 103°. — Oder 10 Th. 1.3-Dinitrobenzol werden mit 50 Th. Kali gemischt und unter Umrühren 10 Th. Benzol zulaufen gelassen. Nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird vorsichtig mit 500 Th. Wasser gelöst und durch wiederholtes Extrahiren mit Benzol alles unveränderte Dinitrobenzol entfernt. Die klare tiefbraune Lauge wird mit einer Mineralsäure übersäuert und mit einem organischen Lösungsmittel bis zur Erschöpfung ausgezogen. Die vereinigten Auszüge hinterlassen nach dem Verdunsten neben viel Harz undeutliche braune Krystalle. Nach dem Abpressen und Umkrystallisiren werden sie gelblichweiss und zeigen den constanten Schmelzpunkt 114 bis 115°. Da das Product ausserdem beim Nitriren mit starker Salpetersäure Pikrinsäure vom Schmelzpunkt 122° liefert, so kann nur das 2 4-Dinitrophenol vorliegen.

Zur Darstellung von substituirten Benzaldehyd-o-sulfosäuren werden nach Levinstein Limited (D.R.P. Nr. 115410) im Kern substituirte Stilben-o-disulfosäuren mit in neutraler oder schwach alkalischer Lösung wirkenden Oxydationsmitteln, am besten Kaliumpermanganat, oxydirt. Zu einer Lösung von 12 k dinitrostilbendisulfosaurem Natron in 250 *l* Wasser, welche durch äussere Kühlung auf 5 bis 10° abgekühlt sind, lässt man allmählich unter stetem Rühren eine Lösung von 5 k Permanganat in 100 *l* Wasser einfliessen. Die vom abgeschiedenen Braunstein durch Filtration getrennte Lösung wird am

besten unter Kohlensäureeinleitung zum Trocknen eingedampft und das Natriumsalz des Nitrosulfobenzaldehyds so als schwach gelb gefärbtes, in Wasser äusserst leicht lösliches krystallinisches Pulver erhalten. Für die meisten technischen Zwecke ist eine Abscheidung des Aldehyds überdies unnöthig, es kann hierzu direct die vom Braunstein befreite Lösung verwendet werden. — Derselbe Aldehyd entsteht auch direct (allerdings weniger vortheilhaft) durch Oxydation von p-Nitrotoluolsulfosäure mittels überschüssiger Hypochlorit- bez. Hypobromitlösung, wobei jedenfalls seiner Bildung diejenige der Dinitrostilbendisulfosäure vorausgeht. Man löst z. B. 12 k p-Nitrotoluol-o-sulfosaures Natron in der ungefähr zehnfachen Menge Wasser, lässt unter stetem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur 70 *l* einer unterchlorigsauren Natronlösung, welche im Liter 150 g actives NaOCl enthält, zufliessen, steigert die Temperatur auf 80° und hält dieselbe für einige Stunden an; der p-Nitro-o-sulfobenzaldehyd kann durch Aussalzen abgeschieden werden. — 44,2 k des im Pat. 79 241 als Dinitrosostilbendisulfosäure bezeichneten Productes bez. des im Pat. 38 735 beschriebenen gelben Farbstoffes (Mikadogelb) werden in ungefähr 5 hl Wasser gelöst und bei einer Temperatur von etwa 40° langsam mit 20 k Permanganat gelöst, in 4 hl Wasser oxydirt. Vom ausgeschiedenen Mangandioxyd wird abfiltrirt und das nur schwach gefärbte Filtrat zum Trocknen eingedampft oder in schwach angesäuerter Lösung ausgesalzen. Man erhält so ein orangegelbes bez. bräunlich gelbes, leicht lösliches krystallinisches Pulver, welches die oben erwähnten Reactionen wie der oben beschriebene Aldehyd zeigt. Dasselbe besitzt im Gegensatz zum Ausgangsmaterial gar keine färbenden Eigenschaften mehr. Die so gewonnenen Aldehydsulfosäuren sollen zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen Verwendung finden.

Trennung des o-Nitrobenzaldehyds von den Isomeren. Nach C. Erhart (D. R. P. Nr. 116 124) wird ein Nitrobenzaldehydgemisch mit dem zweifachen Aequivalent Bisulfit in die Bisulfitverbindung übergeführt, daraus bei gelinder Wärme unter Zusatz von Wasser eine etwa 10 Proc. haltende Aldehydlösung bereitet und zum Krystallisiren abgestellt. Nach mehrtägigem Stehen sind die Bisulfitverbindungen der Isomeren zum grössten Theile und nur noch wenig Orthoverbindung enthaltend in derben Krystallen abgeschieden. — 15,1 Th. Nitrobenzaldehydgemisch wird mit etwa 50 bis 60 Raumtheilen einer Natriumbisulfitlösung von 1,4 spec. Gewicht unter Vermeidung der Ueberhitzung in die Bisulfitverbindungen übergeführt, unter Zusatz von 60 bis 70 Th. Wasser bei etwa 45° gelöst und zum Krystallisiren abgestellt. Nach 48 Stunden, rascher bei künstlicher Kühlung, wird die Mutterlauge durch Filtriren und Schleudern bequem von den Krystallen getrennt. Die Aldehydbisulfite können nach bekannten Methoden zerlegt und die Aldehyde in nahezu reinem Zustande gewonnen werden. So wurden erhalten aus einem 5 bis 6 Proc. o-Nitrobenzaldehyd enthaltenden Gemische für 15,1 Th.: 23 Th. m-Nitrobenzaldehydbisulfit und 1 Th.

ziemlich reiner o-Nitrobenzaldehyd. Ein Gemisch von etwa 50 Proc. o-Nitrobenzaldehyd lieferte unter gleichen Umständen: 14,6 Th. m-Nitrobenzaldehydbisulfit und 7 Th. o-Nitrobenzaldehyd.

Darstellung von Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol. Nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr 114839) hat sich gezeigt, dass eine Oxydation der Methylgruppe zur Carboxylgruppe unter gleichzeitiger Reduction der Nitrogruppe eintritt, wenn man o-Nitrotoluol mit Alkali behandelt. Sehr concentrirtes wässeriges oder gar festes Alkali wirkt beim Erhitzen in äusserst stürmischer Weise auf o-Nitrotoluol ein, so dass dadurch die Bildung unerquicklicher Nebenproducte nicht vermieden werden kann. Sehr verdünntes wässeriges Alkali reagirt nur sehr langsam, so dass es zweckmässig ist, zur Darstellung der Anthranilsäure mit Alkali von mässiger Concentration (von etwa 10 bis 70 Proc.) zu arbeiten. Bei Verwendung schwacher Alkalilösungen empfiehlt es sich, die Operation unter Anwendung von Druck vorzunehmen. — Es werden z. B. 137 k o-Nitrotoluol mit 120 k Aetznatron und 500 k Alkohol am Rückflusskühler so lange gekocht, bis der Geruch nach o-Nitrotoluol verschwunden ist. Hierauf wird die Reactionsflüssigkeit mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff gesättigt und wiederum mehrere Stunden gekocht behufs vollkommener Reduction zu Anthranilsäure. Durch Verdampfen zur Trockne wird das überschüssige Schwefelammonium sowie der Alkohol verjagt; das Reactionsproduct wird sodann mit Wasser aufgenommen, die Lösung nöthigenfalls filtrirt und die Anthranilsäure daraus in bekannter Weise abgeschieden. An Stelle von Aethylalkohol können im vorstehenden Beispiel auch andere Lösungs- und Verdünnungsmittel, z. B. Amylalkohol angewendet werden. — Oder 100 Th. Natronlauge von 40° B. werden in einem geschlossenen, mit Sicherheitsventil versehenen Rührcylinder auf etwa 150° erhitzt. Dann lässt man unter gutem Umrühren und unter Aufrechterhaltung der gleichen Temperatur nach und nach 100 Th. o-Nitrotoluol einfliessen und erhitzt und rührt so lange (etwa 12 Stunden), bis eine Probe zeigt, dass der grösste Theil des Nitrotoluols verschwunden ist. Alsdann treibt man das Oel mit Wasserdampf über und scheidet aus der rückständigen wässerigen Lösung die Anthranilsäure ab.

Verfahren zur Darstellung von Nitroso- und Nitroverbindungen durch directe Oxydation der Amidogruppe primärer aromatischer Amine derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 110575) besteht darin, dass man entweder gemäss Patent 105857 (J. 1899, 455) Persulfate in starker Schwefelsäure löst oder starke Schwefelsäure in bekannter Weise durch Elektrolyse in die bisher sog. freie Ueberschwefelsäure überführt und dann, wenn keine unveränderte Persulfosäure darin mehr nachweisbar ist, die so entstandenen und verdünnten Lösungen vor oder nach dem Vermischen mit dem zu oxydirenden Amine neutralisirt. In 20 Th. gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure werden 18 Th. fein gepulvertes Kaliumpersulfat nach und nach unter Umrühren und Vermeidung einer Temperaturerhöhung während etwa einer Stunde

eingetragen. Die Mischung wird alsdann in 80 bis 100 Th. Eiswasser gelöst und mit gepulvertem Natriumcarbonat neutralisirt. Man vermischt alsdann mit einer Lösung von 3 Th. Anilin in 150 Th. Wasser. Die Mischung färbt sich sofort grünlich und scheidet eine reichliche Krystallisation von Nitrosobenzol aus. Man saugt ab und reinigt das Product vollends durch Destillation im Wasserdampfstrome. — In ganz analoger Weise gestaltet sich die Ueberführung anderer Amine in die zugehörigen Nitrosoverbindungen, nur muss man bei mangelnder Wasserlöslichkeit des angewendeten Amins dasselbe in Essigsäure oder einem indifferenten Lösungsmittel (Alkohol, Aether, Benzol) gelöst verwenden und event. mit der Oxydationsflüssigkeit durch Schütteln in Berührung bringen. — Da im Gegensatz zu den Persulfaten das neue Oxydationsmittel in saurer Lösung nicht auf Anilinsulfat unter schneller Emeraldinbildung einwirkt, kann man auch dessen noch freie Schwefelsäure enthaltende Lösung zuerst mit Anilin bez. der entsprechenden Menge Anilinsulfat vermischen und dann die so erhaltene Mischung neutralisiren.

Herstellung von o-Chlor-p-nitranilin. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 109 189) wurde gefunden, dass bei der Einwirkung von 2 At. Chlor auf 1 Mol. p-Nitranilin in mineralsaurer Lösung bei niederer Temperatur ganz glatt Monochlor-p-nitranilin entsteht. Am besten leitet man Chlor in die concentrirte salzsaure Lösung der Nitrobase unter guter Kühlung von aussen. Doch kann man auch andere Chlorirungsmittel verwenden, z. B. eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron langsam eintragen. Es werden z. B. 34,5 k p-Nitranilin in 200 k concentrirter Salzsäure oder der gleichen Menge 60proc. Schwefelsäure gelöst, 400 k Eis hinzugesetzt und in die auf — 10° abgekühlte Lösung langsam Chlor eingeleitet, so dass die Temperatur 0° nicht überschreitet, und zwar so lange, bis eine Gewichtszunahme um 18 k stattgefunden hat. Während der Operation scheidet sich das Monochlor-p-nitranilin zum grossen Theile aus. Man verdünnt schliesslich mit Wasser und filtrirt das ausgeschiedene gelbe Product ab. Dasselbe ist fast einheitlich; durch einmaliges Umkrystallisiren, am besten aus 25proc. Essigsäure, erhält man das reine o-Chlor-p-Nitranilin vom Schmelzpunkt 105°. — In die wie oben hergestellte, auf etwa 0° abgekühlte Lösung des p-Nitranilins in Salzsäure wird die Lösung von 18,8 k unterchlorigsaurem Natron unter Kühlung eingetragen, so dass die Temperatur 3° nicht überschreitet. Die Aufarbeitung ist die gleiche wie im ersten Beispiel.

Zur Darstellung von Dinitrochlorbenzolsulfosäure behandelt die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 116 759) die o-Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure bez. die p-Chlorbenzolsulfosäure mit nitrirenden Mitteln. 27,5 k o-nitrochlorbenzolsulfosaures Kalium werden in 100 k Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydrid gelöst und dazu 15 k rauchende Salpetersäure (87 Proc.) gegeben. Die Mischung wird auf 120 bis 130° erhitzt und nach beendeter Nitrirung

4*

in Wasser gegossen. Die abgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt und durch Krystallisation aus Wasser von etwas Oel befreit. — Anstatt von der o-Nitrochlorbenzolsulfosäure auszugehen, kann man auch von der Chlorbenzolsulfosäure ausgehen und in diese die beiden Nitrogruppen successive einführen. Man wird sogar vortheilhaft die Herstellung der neuen Dinitrosäure auf diesem Wege auch mit der Herstellung der Chlorbenzolsulfosäure selbst vereinigen. — 34 k Chlorbenzol werden in ein Gemenge von 72 k Monohydrat und 30 k Schwefelsäure mit 25 Proc. Anhydrid eingetragen und das Gemisch auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Chlorbenzols erhitzt. Zu der erkalteten Lösung fügt man 26 k rauchende Salpetersäure von 87 Proc. und lässt die Nitrirung sich bei etwa 40° vollenden. Nach zweistündigem Stehen versetzt man die Flüssigkeit mit 100 k Schwefelsäure von 60 Proc. Anhydrid und mit 40 k Kaliumnitrat und erhitzt das Gemenge 2 bis 3 Stunden auf 120 bis 130°. Die Aufarbeitung ist die gleiche wie im obigen Beispiel. — Die freie Dinitrochlorbenzolsulfosäure bildet derbe Krystalle, welche in Wasser ausserordentlich leicht löslich und daher zerfliesslich sind; die freie Säure löst sich fernerhin leicht in Alkohol und Aceton, während sie in Benzol und Ligroïn unlöslich ist. Das Kaliumsalz der Dinitrochlorbenzolsulfosäure ist ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in farblosen Nadeln; es schmilzt unter Aufschäumen bei etwa 300° und verpufft bei höherer Temperatur. — Die Dinitrochlorbenzolsulfosäure ist sehr reactionsfähig und tauscht das Chloratom mit ausserordentlicher Leichtigkeit aus; die Säure ist daher ein werthvolles Ausgangsmaterial für die Synthese einer grossen Anzahl von organischen Substanzen und kann z. B. Verwendung finden, um durch Wechselwirkung mit Aminen Diphenylaminderivate darzustellen.

Zur Darstellung von Leukobasen der Triphenylmethanreihe condensirt dieselbe Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 109 664) Tetralkyldiamidobenzhydrol mit o-Toluidin bez. dessen Alkylderivaten mittels starker Schwefelsäure. 27 k Tetramethyldiamidobenzhydrol werden in 160 k Monohydrat unter Kühlung gelöst und in die Lösung 11 k o-Toluidin eingetragen; alsdann wird die Masse ungefähr 12 Stunden auf 50° erwärmt, sodann auf Eis gegossen, mit Soda neutralisirt und die ausgefallene Leukobase aus Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 141 bis 143°; bei der Oxydation liefert sie einen grünblauen Farbstoff. — Ersetzt man im vorstehenden Beispiel das o-Toluidin durch 20 k Benzyl-o-toluidin, so erhält man eine Leukobase, deren Oxydationsproduct ein Farbstoff von blaugrüner Nüance ist. — Bei Anwendung von 16 k Dimethyl-o-toluidin wird eine Leukobase erhalten, die sich ebenfalls zu einem blaustichig grünen Farbstoff oxydiren lässt. — In den vorstehenden Beispielen kann das Monohydrat durch concentrirte oder schwach rauchende Schwefelsäure ersetzt werden; ebenso kann die Temperatur innerhalb weiter Grenzen schwanken, es ist jedoch zu berücksichtigen, dass zur Condensation um so längere Zeit

erforderlich ist, je mehr Wasser das Condensationsmittel enthält bez. je niedriger die Temperatur ist.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 112 175 wurde gefunden, dass sich das Verfahren auf solche Amidoderivate der Benzolreihe ausdehnen lässt, in welchen, gleichwie bei dem o-Toluidin, die Orthostellung zu der Amidogruppe durch einen Substituenten ersetzt ist. Derartige Substituenten sind z. B. Chlor, Brom, die Nitro-, Aethoxyl- bez. Methoxylgruppe. Diese Substitutionsproducte liefern, ebenso wie die Producte des Hauptpatentes, bei Gegenwart von stark concentrirter Schwefelsäure mit dem Hydrol condensirt andere Producte als bei Ausführung dieser Condensation in der seither üblichen Weise mit verdünnten Säuren. — In eine Lösung von 13,5 k Tetramethyldiamidobenzhydrol in 135 k Schwefelsäuremonohydrat werden 6,4 o-Chloranilin eingetragen. Nach etwa 10- bis 16stündigem Erhitzen auf schliesslich etwa 90° ist das Hydrol verschwunden, die Condensationsmasse wird in Wasser gegossen, mit Natronlauge oder Soda alkalisch gemacht und durch Einblasen von Dampf von etwa unangegriffenem Chloranilin befreit. Die neue Leukobase hinterbleibt als hellgraue krystallinische Masse. Sie ist in Alkohol schwer löslich und bildet, aus Methylalkohol umkrystallisirt, feine weisse Nadeln vom Schmelzp. 164 bis 165°. Bei der Oxydation liefert sie einen basischen Farbstoff, der tannirte Baumwolle grün anfärbt. — In eine Lösung von 13,5 k Tetramethyldiamidobenzhydrol in 135 k Schwefelsäuremonohydrat werden bei etwa 0° 9 k o-Anisidinsulfat eingetragen. Nach dem Verschwinden des Hydrols wird in Wasser gegossen, die Leukobase wird durch Soda gefällt und abfiltrirt. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man sie völlig rein; sie zeigt dann den Schmelzp. 130°. Bei der Oxydation liefert sie einen blaugrünen basischen Farbstoff. — Ersetzt man in dem vorstehenden Beispiele das o-Anisidin durch die äquivalente Menge o-Nitranilin und ebenso das Tetrametyldiamidobenzhydrol durch das Tetraäthyldiamidobenzhydrol, so entsteht eine Leukobase, welche in Alkohol oder Aether leicht löslich ist und sich in Ligroïn schwer löst. Die Base ist ein gelbes Pulver, welches sich an der Luft ziemlich leicht oxydirt und bisher noch nicht in krystallisirter Form erhalten werden konnte. Bei der Oxydation entsteht aus dieser Base ein blaugrüner Farbstoff. — Verwendet man an Stelle der in dem ersten Beispiele genannten Base das Aethyl-o-chloranilin zur Condensation mit Tetraäthyldiamidobenzhydrol, so erhält man eine grau gefärbte Leukobase, welche leicht in Alkohol und Aether löslich ist, sich in Ligroïn schwer löst und in krystallisirte Form bis jetzt nicht übergeführt werden konnte; bei der Oxydation liefert diese Base gleichfalls einen blaugrünen Farbstoff.

Verfahren zur Darstellung von Alphoxylacetamiden nach dem Verfahren des Patents 102 315 derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 108 342) besteht darin, dass man Chloracetamid auf Salze von Alpholen einwirken lässt. — Zur Darstellung von Phenoxylacetamid $C_6H_5 . O . CH_2 . CONH_2$ werden 9,4 k Phenol mit 17,6 k 99proc. Alkohol, 19 k 29proc. Kalilauge und 9,35 k Chloracetamid

6 Stunden im kochenden Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach Zusatz von 200 *l* Wasser scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, welche, nachdem die Mischung mittels Kalilauge stark alkalisch gemacht ist, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. Das erhaltene Product bildet farblose Blättchen vom Schmelzp. 101 bis 102°. Ersetzt man in diesem Beispiel das Phenol durch 12,4 k Guajacol, so bildet sich Guajacoxylacetamid $C_6H_4<^{(1)\ OCH_3}_{(2)\ OCH_2 . CO . NH_2}$, ein in farblosen Nadeln vom Schmelp. 137 bis 139° krystallisirender, geruchloser, schwach bitter schmeckender Körper, welcher sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser löst. — Durch Ersatz des Phenols durch 14,4 k α- oder β-Naphtol erhält man α- oder β-Naphtoxylacetamid, $C_{10}H_7OCH_2CONH_2$, welche aus Wasser oder Alkohol, ersteres in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 155°, letzteres in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 147° krystallisiren. — Zur Darstellung von p-Nitrophenoxylacetamid, $\underset{(1)}{NO_2} . C_6H_4 . \underset{(4)}{OCH_2CONH_2}$, werden 13,9 k p-Nitrophenol mit 25 k 99proc. Alkohol, 19 k 29proc. Kalilauge und 9,35 k Chloracetamid 6 Stunden im kochenden Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Alsdann wird mit 100 *l* Wasser versetzt und der Alkohol abdestillirt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden nach Zusatz von Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Ersetzt man das Nitrophenol in vorstehendem Beispiel durch 13,7 k Salicylamid bez. 33,1 k Tribromphenol, so erhält man das Acetamidäthersalicylamid $C_6H_4<^{(1)\ CO . NH_2}_{(2) . OCH_2 . CONH_2}$ bez. Tribromphenoxylacetamid $Br_3 . C_6H_2 . OCH_2 . CONH_2$.

Darstellung von Amidophenylglycinsulfosäuren und deren Homologen. Nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 113 941) entstehen Glycine von Sulfosäuren der m-Diamine der Benzolreihe in glatter Weise durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf m-Diaminsulfosäuren; so wird z. B. durch Behandeln von 1 Mol. m-Phenylendiaminsulfosäure mit 1 Mol. Monochloressigsäure in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat die Amidophenylglycinsulfosäure der Constitution

```
            NH2
            |
   HO3S\  /  \
        |    |
         \  / \NH.CH2COOH
```

erhalten. — Es werden z. B. 60 k Natriumsalz der m-Phenylendiaminsulfosäure in 3 hl Wasser gelöst, 40 k kryst. essigsaures Natrium und 30 k Monochloressigsäure zugegeben und etwa 3 Stunden lang auf 80

bis 100° erhitzt. Es wird so eine Lösung von Amidophenylglycinsulfosäure erhalten, die zur Herstellung von Farbstoffen direct rein genug ist. Zur Isolirung der Säure versetzt man das Reactionsproduct mit Salzsäure und Kochsalz, wobei sich die Glycinsulfosäure in kleinen Nädelchen ausscheidet. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich, unlöslich in Alkohol, sie löst sich leicht in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen weissen Blättchen. Die neutralen Salze der Amidophenylglycinsulfosäure sind in Wasser sehr leicht löslich, leichter als diejenigen der m-Phenylendiaminsulfosäure. Zum Unterschied von dieser letzteren Säure, die mit p-Nitrodiazobenzolchlorid einen in Wasser nahezu unlöslichen Farbstoff gibt, liefert die Glycinsulfosäure damit einen mit rother Farbe löslichen Farbstoff. — Die Amidophenylglycinsulfosäure liefert in saurer Lösung mit Natriumnitrit eine leicht lösliche Diazoverbindung. — Ganz analag verläuft die Reaction, wenn an Stelle der m-Phenylendiaminsulfosäure deren Homologe, z. B. die m-Toluylendiaminsulfosäure der Constitution

NH_2

SO_3H — [Benzolring] — NH_2

CH_3

Verwendung finden. Die Eigenschaften dieser letzteren Säure sind sehr ähnlich denjenigen der Amidophenylglycinsulfosäure. — Die Säuren sollen zur Herstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Zur Darstellung von Carboxyalkylanthranilsäuren werden nach Angaben derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 113 762) die Carboxyanthranilsäuredialkylester der Einwirkung alkoholischen Alkalis unterworfen. Zu einer Lösung von 10 k neutralem Carboxyanthranilsäuredimethylester in 20 *l* absolutem Methylalkohol werden 12 *l* methylalkoholische Kalilösung, welche im Liter 340 g Kalihydrat enthält, gegeben. Es entsteht ein weisser Niederschlag, der beim Erhitzen auf dem Wasserbade bald verschwindet. Die Flüssigkeit wird mehrere Stunden lang im Sieden erhalten und der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt, wobei sich die Carboxymethylanthranilsäure als weisser Niederschlag abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder aus Benzol wird dieselbe völlig rein erhalten, sie krystallisirt in Blättchen vom Schmelzp. 176°. — Zur Darstellung der Carboxyäthylanthranilsäure aus dem Carboxyanthranilsäurediäthylester fügt man zu einer Lösung von 17,5 k neutralem Carboxyanthranilsäurediäthylester in 20 *l* absolutem Aethylalkohol eine Lösung von 1,9 k Aetznatron in 20 *l* absolutem Aethylalkohol und erhitzt am Rückflusskühler zum Kochen, wobei sich bald ein weisser Niederschlag abscheidet. Nach mehrstündigem Kochen (etwa 3 Stunden) wird der Alkohol ab-

destillirt und der Rückstand in Wasser gelöst. Beim Ansäuern der wässerigen Lösung mit Schwefelsäure scheidet sich die Carboxyäthylanthranilsäure aus.

Zur Darstellung von Isatosäure lassen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 112 976) Acetylchlorid auf Carboxyalkylanthranilsäure (o-Carboxyphenylurethane) einwirken. 10 k Carboxyäthylanthranilsäure werden mit 30 k Acetylchlorid einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und schliesslich das überschüssige Acetylchlorid abdestillirt. Die Isatosäure bleibt zurück und wird in üblicher Weise gereinigt. In ganz analoger Weise verläuft die Reaction bei Verwendung von anderen sauren Estern der Carboxyanthranilsäure, z. B. Carboxymethylanthranilsäure an Stelle des Aethylesters.

Zur Darstellung von o-Chlorbenzaldehyd aus dem bei der Chlorirung des o-Nitrotoluols bei höherer Temperatur mit oder ohne Verwendung eines Chlorüberträgers erhaltenen Chlorirungsproduct treibt man nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 110 010) aus dem gemäss Pat. 48 722 und 104 360 aus dem Chlorirungsproduct gewonnenen Gemisch von o-Nitrotoluol, o-Chlortoluol, o-Chlorbenzylalkohol und o-Nitrobenzylalkohol die drei erstgenannten Körper mit Wasserdampf über und trennt nach Oxydation des o-Chlorbenzylalkohols zum o-Chlorbenzaldehyd den letzteren durch Ueberführung in seine Bisulfitverbindung von seinen Begleitern und reinigt durch Destillation. 600 k Chlorirungsöl, welches etwa 40 Proc. in der Seitenkette chlorirtes Product enthält, werden am Rückflusskühler mit 800 *l* Spiritus, 250 k krystallisirtem essigsaurem Natron, 90 k calcinirter Soda und 150 k Wasser etwa 24 bis 30 Stunden gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird mit Wasser verdünnt und nach einigem Stehen die wässerige Salzlösung von dem Oele geschieden. Aus dem Oel wird nun durch Wasserdampf der o-Chlorbenzylalkohol gemischt mit o-Nitro- und o-Chlortoluol übergetrieben, so lange als noch nennenswerthe Mengen Oel übergehen. Zur Weiterverarbeitung auf o-Chlorbenzaldehyd werden 1000 k des mit Wasserdampf übergetriebenen Oeles mit etwa derselben Menge Schwefelsäure von etwa 54° B. zweckmässig in einem verbleiten Kessel verrührt und auf etwa 50° geheizt. Zu der Emulsion lässt man unter Rühren allmählich 38 bis 45 k HNO_3 in Form von Mischsäure (Salpeterschwefelsäure) zufliessen. Durch geeignete Kühlungsvorrichtung wird die Temperatur während der Oxydation bei etwa 45° gehalten, wobei Stickoxyd in gleichmässigem Strome entweicht; die Operation ist beendet, sobald die Gasentwickelung aufhört. Hierauf wird auf etwa 20° abgekühlt und durch Zusatz von etwa 900 *l* Wasser die Säure auf 30 bis 35° B. verdünnt. Das von der Säure gut geschiedene Oel wird nochmals mit verdünnter Sodalösung zur Entfernung der noch anhaftenden geringen Säuremenge gewaschen und hierauf mit etwa 300 bis 400 k Bisulfitlösung von 40 Proc. $NaHSO_3$ in einem verbleiten Kessel mit Rührwerk extrahirt. Die zum grossen Theil in fester Form abgeschiedene Bisulfitverbindung des o-Chlorbenzaldehydes wird durch Zusatz

von Wasser in Lösung gebracht, von dem ungelösten Oel geschieden und der Aldehyd durch Natronlauge wieder ausgefällt. Der abgeschiedene Chlorbenzaldehyd kann nach Entfernung der Sulfitlauge durch Destillation mit Wasserdampf und folgende Rectifikation im Vacuum völlig gereinigt werden. — 600 k Chlorirungsöl werden wie vorhin beschrieben verseift und nach beendigter Umsetzung der Sprit abdestillirt. Hierauf werden durch Wasserzusatz die Salze gelöst und das Oel von der Salzlösung getrennt. Das Oel wird nun mit 600 bis 900 k Schwefelsäure von etwa 53° B. verrührt und die Emulsion auf 40 bis 45° angeheizt. Zu der Emulsion werden dann unter Rühren etwa 115 k Mischsäure von 38 Proc. HNO_3 gegeben und die Temperatur durch Regelung des Zulaufs der Mischsäure und eventuell Kühlung bei etwa 40° gehalten. Nach beendigter Oxydation wird abgekühlt, durch Zusatz von Wasser die Säure auf etwa 30° B. verdünnt und letztere vom Oel geschieden. Das Oel wird, nachdem es durch Waschen mit verdünnter Sodalösung von der Säure vollständig befreit ist, mit etwa 500 k Bisulfit von 40 Proc. $NaHSO_3$ verrührt, die abgeschiedenen Bisulfitverbindungen durch Wasserzusatz in Lösung gebracht und aus der Lösung durch Alkali das Gemisch von o-Nitro- und o-Chlorbenzaldehyd abgeschieden. Das abgeschiedene Aldehydgemisch wird von der Sulfitlauge getrennt und einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei geht zunächst fast reiner o-Chlorbenzaldehyd über und erst gegen Ende der Destillation gewisse Mengen o-Nitrobenzaldehyd mit über. Nachdem der o-Chlorbenzaldehyd vollständig überdestillirt ist, wird die Destillation abgebrochen. Im Rückstand befindet sich fast reiner o-Nitrobenzaldehyd. Der übergegangene o-Chlorbenzaldehyd ist nach einmaliger Destillation (am besten im Vacuum) gleichfalls frei von o-Nitrobenzaldehyd.

Zur Gewinnung von o-Chlorbenzaldehyd aus dem bei der Chlorirung des o-Nitrotoluols neben o-Nitrobenzylchlorid entstehenden o-Chlorbenzylchlorid verarbeitet man nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 115 516) das erwähnte Ausgangsmaterial unter Benutzung der durch die Pat. 97 847, 91 503 und 92 084 bekannten Verfahren auf Aldehyd und isolirt aus dem so hergestellten Gemisch von o-Nitrobenzaldehyd und o-Chlorbenzaldehyd gemäss Pat. 110 010 den o-Chlorbenzaldehyd. 100 k Chlorirungsöl, enthaltend etwa 45 Proc. in der Seitenkette chlorirte Producte, vermischt man mit 50 k Anilin und erwärmt auf 100°. Nach beendigter Umsetzung werden 12 k Soda zugesetzt und das unveränderte o-Nitrotoluol zusammen mit dem überschüssigen Anilin mittels Wasserdampfes abgetrieben. Das rückständige Oelgemisch bildet nach dem Erkalten eine halbfeste, dunkel gefärbte Masse, welche im Wesentlichen aus o-Nitrobenzylanilin und o-Chlorbenzylanilin besteht. Behufs Ueberführung in das Aldehydgemisch löst man es in Aceton und oxydirt es bei möglichst niedriger Temperatur mit einer wässerigen Lösung von 22 k Kaliumpermanganat. Nachdem man die Lösung von dem Braunstein durch Filtration getrennt hat, destillirt man das Aceton ab und setzt zu dem rückständigen wässerigen Gemisch der Anilide unter gutem

Rühren 40 k Salzsäure. Nach kurzer Zeit ist die Spaltung vollzogen. Man trennt nun die wässerige Lösung, welche das salzsaure Anilin enthält, von dem öligen Gemische der Aldehyde und behandelt das letztere mit Wasserdampf. Der zuerst übergehende o-Chlorbenzaldehyd kann, wenn nöthig, durch Destillation mit Vacuum vollends gereinigt werden.

Zur Darstellung eines Condensationsproductes aus p-Amidodimethylanilinthiosulfosäure und Dinitrochlorbenzol lässt man nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 110 987) die genannten Stoffe in Gegenwart alkalisch wirkender Salze in einem neutralen Lösungs- oder Vertheilungsmittel auf einander einwirken. 2,48 k Amidodimethylanilinthiosulfosäure werden unter Zusatz von 3,50 k krystallisirtem Natriumacetat und 2,03 k Chlordinitrobenzol (1.2.4) in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler etwa 4 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wird der krystallinisch abgeschiedene Niederschlag filtrirt und in Wasser unter Zusatz von Soda heiss gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz des neuen Condensationsproductes in bronzeglänzenden Blättchen aus. Dieselben sind in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich. Auf Zusatz von Mineralsäuren fällt die freie Säure als hellgelb gefärbtes krystallinisches Pulver aus. Die freie Säure ist selbst in heissem Wasser nur wenig löslich. Wird das neue Condensationsproduct reducirt, z. B. mit Zinkstaub und Salmiak, und hierauf oxydirt, so erhält man einen blauen basischen Farbstoff. Das neue Product wird zur Darstellung neuer Farbstoffe verwendet.

Verfahren zur Darstellung von Phenyldihydrochinazolin, genannt Orexin, von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 113 163) besteht darin, dass man o-Amidobenzylalkohol entweder mit Formanilid oder mit Ameisensäure und Anilin (am besten unter Verwendung wasserentziehender Mittel) bei erhöhter Temperatur condensirt. Es werden z. B. 3,69 k o-Amidobenzylalkohol und 4,00 k Formanilid gut gemischt und in einem Autoclaven 3 bis 4 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Nach dem Erkalten löst man das Reactionsproduct in verdünnter Salzsäure kalt auf, filtrirt, fällt, fractionirt mit Natronlauge oder Soda und reinigt die so erhaltene Base durch Krystallisation des daraus dargestellten salzsauren Salzes. — 3,69 k o-Amidobenzylalkohol, 7,26 k Formanilid, 4 k Kaliumbisulfat werden wie oben 3 bis 4 Stunden auf 130 bis 140° erhitzt. Die Aufarbeitung geschieht in der im vorhergehenden Beispiele beschriebenen Weise. An Stelle von Kaliumbisulfat können andere Wasserentziehungsmittel, z. B. salzsaures Anilin, verwendet werden. — 3,40 k ameisensaures Natron werden mit 6,50 k salzsaurem Anilin vermischt und unter Zusatz von wenig Alkohol längere Zeit zum Sieden erhitzt. Man destillirt alsdann den Alkohol und das Wasser ab und vermischt den Rückstand mit 6,15 k o-Amidobenzylalkohol und verfährt wie oben. — Wird in diesem Beispiele die Menge des verwendeten salzsauren Anilins erhöht, so ist die Reaction in kürzerer Zeit beendet. Weniger vortheilhafte Resultate erhält man,

wenn man Amidobenzylalkohol, salzsaures Anilin und ameisensaures Natron direct mit einander vermischt und auf 130 bis 140° im offenen oder geschlossenen Gefässe erhitzt.

Zur Darstellung von Condensationsproducten aus p-Nitrosoverbindungen secundärer und tertiärer aromatischer Amine und Methylenverbindungen von saurem Charakter schmilzt F. Sachs (D. R. P. Nr. 109 486) die Componenten entweder zusammen oder lässt in Gegenwart alkalischer Mittel auf einander wirken. 17,8 Th. p-Nitrosodiäthylanilin und 11,7 Th. Benzylcyanid werden in Alkohol gelöst und etwas Kalilauge hinzugegeben; die bis dahin grüne Lösung, die man zuvor angewärmt hat, wird tiefroth und erhitzt sich stark, zuweilen bis zum Sieden des Alkohols, während zugleich eine Krystallisation beginnt. Beim Erkalten sind 90 Proc. des Condensationsproductes in prachtvollen, scharlachrothen, goldschimmernden Nadeln vom Schmelzpunkt 111° auskrystallisirt. Die gleiche Verbindung entsteht auch, wenn man die angegebenen Mengen der beiden Componenten ohne jeden Zusatz im Oelbade so lange erhitzt, bis die Wasserentwickelung aufgehört hat. Die entsprechende Dimethylverbindung bildet orangebraune Nadeln vom Schmelzpunkt 90°. — 17,8 Th. p-Nitrosodiäthylanilin und 16,2 Th. p-Nitrobenzylcyanid werden in der Wärme in Alkohol gelöst und einige Tropfen Piperidin hinzugegeben; es findet darauf eine fast explosionsartige Reaction statt, der Alkohol geräth in heftiges Sieden, die Masse erstarrt scheinbar, beim Schütteln wird sie aber wieder dünner. Beim Erkalten hat sich das Condensationsproduct quantitativ abgeschieden, da es in kaltem Alkohol fast unlöslich ist. Es bildet kleine, stahlblaue, glänzende Nadeln, die sich in Chloroform, Essigsäure, heissem Alkohol u. s. w. mit schön kirschrother, in der Verdünnung violettrother Farbe lösen.

Das Zusatzpat. Nr. 116 089 empfiehlt die Anwendung von Methylenverbindungen, die durch die Aldehydgruppe, die Säureamidgruppe oder die Gruppen C:C und C:N sauren Charakter erlangt haben. 4,5 g Nitrosodimethylanilin werden z. B. in 100 cc heissem Alkohol gelöst, dazu die heisse Lösung von 5,2 g Phenylmethylpyrazolon in 100 cc Alkohol gegeben. Die in dem technischen Product enthaltene Alkalimenge genügt schon zur Einleitung der Reaction, die Lösung erwärmt sich stark und wird tiefroth. Nach dem Erkalten giesst man in Wasser und fügt etwas verdünnte Salzsäure hinzu. Das Condensationsproduct scheidet sich braunviolett ab; mehr Salzsäure färbt die Masse graugrün. — 1,8 g Nitrophenylacetamid ($NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . CO . NH_2$) und 1,5 g Nitrosodimethylanilin werden in siedend alkoholischer Lösung erst mit etwas wässeriger Soda und dann mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das Condensationsproduct in glänzenden rothbraunen Blättchen vom Schmelzpunkt 197°, die durch Mineralsäuren leicht zersetzt werden. — Die Condensationsproducte sollen als Farbstoffe und als Ausgangsmaterialien für die Gewinnung solcher und pharmaceutischer Präparate dienen.

Zur Darstellung von Sulfosäuren benutzt E. Lamberts (D. R. P. Nr. 113 784) zum Sulfoniren das durch Erhitzen von Bisulfat und Schwefelsäure entstehende Polysulfat der Formel $MeH_3(SO_4)_2$. 100 Th. Benzol und 250 Th. Polysulfat, $NaH_3(SO_4)_2$, werden am Rückflusskühler im Wasserbad längere Zeit erwärmt, bis alles Benzol von dem schmelzenden Polysulfat aufgenommen. Das zähflüssige und beim Erkalten krystallinisch erstarrende Reactionsproduct wird in Wasser gelöst, mit Kalkmilch neutralisirt, zum Kochen erhitzt, vom gefällten Gyps abfiltrirt und das Natriumsalz der Benzolsulfosäure nach dem Eindampfen des Filtrates und Abgiessen von nachträglich ausgefälltem Gyps zur Krystallisation gebracht. — Benzoldisulfonsäure wird erhalten, wenn man entweder die oben erhaltene Benzolmonosulfonsäure bez. deren Na-Salz mit dem $1^1/_2$fachen Gewicht Polysulfat 2 bis 3 Stunden auf 200° bis höchstens auf 240° erhitzt, oder direct Benzol mit dem 5fachen Gewicht Polysulfat allmählich auf diese Temperatur bringt und einige Zeit erhält. Das Reactionsproduct enthält hauptsächlich Benzol-m-disulfonsäure neben wenig p-Disulfonsäure, wenn die Temperatur nicht wesentlich über 200° gestiegen. Die Schmelze wird wie Beispiel 1 behandelt, die isomeren Disulfosäuren in die Alkalisalze übergeführt und in bekannter Weise getrennt. — Benzoltrisulfosäure (1:3:5); zur Darstellung dieser Verbindung geht man zweckmässig von Benzol-m-disulfonsäure bez. deren Alkalisalz aus und erhitzt über freiem Feuer mit überschüssigem Polysulfat (etwa $1^1/_2$fache Gewichtsmenge) auf 280 bis 300° bis zum Aufblähen und beginnender Verkohlung der Schmelze. Zur Isolirung der gebildeten Trisulfonsäure wird die in Wasser aufgenommene Schmelze durch Fällen mit Bleicarbonat von den beigemengten verharzten Producten und Sulfaten getrennt und das gelöste Bleisalz durch Fällen mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Es hat sich hierbei gezeigt, dass bei Verwendung von Kaliumpolysulfat wesentlich bessere Ausbeuten und reinere Polysulfonsäuren erhalten werden, wie bei Verwendung von Natriumsalz.

Darstellung von o- und p-Nitrobenzylanilinsulfosäuren. Nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 111 210) besteht die Abänderung des durch Patent 109 608 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Nitrobenzylanilinsulfosäuren und deren Homologen darin, dass man an Stelle der reinen Nitrobenzylchloride die Gemenge von

o-Nitrobenzylchlorid und o-Nitrotoluol oder
o-Nitrobenzylbromid „ o-Nitrotoluol „
p-Nitrobenzylchlorid „ p-Nitrotoluol „
p-Nitrobenzylbromid „ p-Nitrotoluol,

welche durch partielle Chlorirung oder Bromirung von o- bez. p-Nitrotoluol entstehen, auf Anilinsulfosäuren und deren Homologen nach dem Verfahren des Pat. 97 847 einwirken lässt. 34,2 k einer 50proc. Rohchlorirung von o- oder p-Nitrotoluol, entsprechend 17,1 k Nitrobenzylchlorid oder die äquivalente Menge einer gleichprocentigen Bromirung,

werden in einem Kochgefässe mit Rührwerk und Rückflusskühler mit einer Lösung von 23,3 k sulfanilsaurem Natron (83,5 Proc.) und 6 k calcinirter Soda in 100 *l* Wasser einige Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Man lässt nun erkalten und zieht die wässerige Lösung des gebildeten Natronsalzes der Nitrobenzylanilinsulfosäure ab, während das wiedergewonnene Nitrotoluol zurückbleibt und zu einer neuen Chlorirung (oder Bromirung) Verwendung findet. Aus der wässerigen Lösung wird die freie Nitrobenzylsulfanilsäure durch verdünnte Mineralsäuren gefällt, abfiltrirt, gepresst und getrocknet. — In obigem Beispiele kann man ersetzen: 1. die Sulfanilsäure durch andere Anilinsulfosäuren oder deren Homologen in äquivalenter Menge, insbesondere durch folgende:

Metanilsäure,
Anilin-o-sulfosäure,
2-Toluidin-4-sulfosäure,
2- „ -5- „
4- „ -2- „
5- „ -3- „
1.3.4-Xylidin-6-sulfosäure,
1.4.2- „ -6- „
1.4.2- „ -5- „
Naphtionsäure,

oder durch ein Gemenge zweier oder mehrerer der genannten Sulfosäuren. Man erhält so die Reihe der aromatischen Nitrobenzylaminsulfosäuren, welche im Pat. 109 608 beschrieben sind; 2. die Soda durch andere fixe, kohlensaure oder essigsaure Alkalien oder Erdalkalien.

Zur Darstellung von Triphenylmethanderivaten setzt man nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 111 041) die in der CH_2-Gruppe substituirten Amidobenzylbasen des Pat. 106497 (J. 1899, 516) mit Salzen aromatischer Basen um. 100 Th. der aus Benzaldehyd und Anilin erhaltenen Base und 100 Th. salzsaures Anilin werden mit 300 Th. Anilin 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Man macht nun alkalisch und treibt das überschüssige Anilin mit Wasserdampf ab; als Rückstand bleibt das von O. Fischer beschriebene Diamidotriphenylmethan, das aus Benzol in benzolhaltigen Krystallen vom Schmelzpunkt 106° krystallisirt. — Für unsymmetrisches Triamidodiphenyltolylmethan

$$CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4NH_2\\C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2\end{cases}$$

werden 12,2 Th. o-p-Toluylendiamin in 200 Th. Wasser und 50 Th. Salzsäure (21° B.) gelöst und in der Wärme 27,4 Th. der aus Benzaldehyd und Anilin dargestellten Base zugegeben. Nach 4stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird alkalisch gemacht und das abgespaltene Anilin mit Wasserdampf übergetrieben. Als Rückstand bleibt in Form einer festen krystallinischen Masse das unsymmetrische Triamidodiphenyltolylmethan. Aus heissem Benzol krystallisirt es in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 180°. — Ersetzt man in vorstehenden Beispielen

die Base aus Benzaldehyd und Anilin durch die anderen Basen des Pat. 106497 und das Anilin bez. o-p-Toluylendiamin durch o-Toluidin oder m-Phenylendiamin, so erhält man eine Reihe von Di- bez. Triamidotriphenylmethanderivaten.

Zur Darstellung von Oxybenzylanilin und Homologen condensiren dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 109498) Anhydroformaldehydverbindungen primärer Amine mit Phenolen. 47 Th. Phenol und 53 Th. Anhydroformaldehydanilin werden 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten erstarrt die Masse zum Theil krystallinisch. Es wird nun das nicht krystallisirende Oel abgesaugt und die rückständigen Krystalle aus Alkohol umkrystallisirt. Das erhaltene o-Oxybenzylanilin bildet weisse Blättchen vom Schmp. 108°; es löst sich sowohl in Säuren, als in Alkalien. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Kohlensäure ausgefällt. — In 100 g Phenol werden 1 g Chlorzink gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur 53 g Anhydroformaldehydanilin eingetragen. Die Masse verflüssigt sich allmählich, und nach einigen Tagen beginnt die Ausscheidung von Krystallen. Die Reactionsmasse wird in der Weise aufgearbeitet, dass man sie in 5procentiger Natronlauge löst und in verdünnte Säure filtrirt. Nachdem man die saure Lösung von ausgeschiedenem Phenol befreit hat, wird durch Sodalösung das o-Oxybenzylanilin gefällt, abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Statt des Chlorzinks kann auch Alkali als Condensationsmittel Verwendung finden. — In diesen Beispielen kann das Anhydroformaldehydanilin durch die entsprechende Verbindung des p-Toluidins, das Phenol durch Guajacol ersetzt werden. Aus Anhydroformaldehyd-p-toluidin und Phenol entsteht das o-Oxybenzyl-p-toluidin. Die Condensationsproducte des Guajacols mit Anhydroformaldehydanilin und Anhydroformaldehyd-p-toluidin (Oxymethoxybenzylanilin bez. Oxymethoxybenzyl-p-toluidin) sind beide dickflüssige Oele, die bis jetzt nicht krystallisirt erhalten wurden. Sie sind sowohl in Säuren, als auch in Alkalien löslich und werden aus letzterer Lösung durch Kohlensäure ausgefällt. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schmutzig gelbbraun, durch Chlorkalk gelbroth gefärbt. — Da aus diesen Verbindungen nach dem Verfahren der Patentschriften 91503 und 92084 Vanillin erhalten wird, so kommt den Condensationsproducten des Guajacols die Formel

$$OH-C_6H_3(OCH_3)-CH_2-NH-C_6H_5$$

bez.

$$OH-C_6H_3(OCH_3)-CH_2-NH-C_6H_4-CH_3$$

zu. — Das Oxybenzylanilin und seine Homologen sollen unter Benutzung der Pat. zur Darstellung von Oxybenzaldehyden, insbesondere zur Darstellung von Vanillin dienen.

Verfahren zur Darstellung von p-Azoxybenzylidenanilin und dessen Homologen gemäss Pat. 99 542 derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 111 384) besteht darin, dass man p-Nitrobenzylanilin und dessen Homologe in der Wärme mit Aetzalkalien anstatt mit Schwefelalkalien behandelt. — Zu einer heissen Lösung von 150 Th. p-Nitrobenzyl-o-toluidin in 250 Th. Alkohol lässt man eine Lösung von 10 Th. Aetznatron in 100 Th. Alkohol langsam zufliessen, so, dass die Flüssigkeit in Folge der stattfindenden Reaction ständig im Sieden erhalten wird. Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von kleinen goldgelben Schuppen. Nach dem Erkalten wird die Mutterlauge abgesaugt und das rohe Azoxybenzyliden-o-toluidin aus heissem Benzol oder Toluol umkrystallisirt. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte wenig löslich, reichlicher in der Wärme, unlöslich in Wasser. Es schmilzt, nach vorherigem Sintern, bei 185°. — Auf demselben Wege bekommt man, wie bereits erwähnt, aus den homologen Anilinbasen die homologen p-Azoxybenzylidenbasen, und zwar:

das p-Azoxybenzylidenanilin vom Schmelzp. 167°,
das p-Azoxybenzyliden-p-toluidin vom Schmelzp. 180°,
das p-Azoxybenzylidenxylidin vom Schmelzp. 165°.

Sämmtliche genannten p-Azoxybenzylidenbasen werden durch verdünnte Mineralsäuren zerlegt in Anilinbasis und p-Azoxybenzaldehyd; letzterer krystallisirt aus heissem Alkohol in gelblichen, kugeligen Aggregaten vom Schmelzp. 180°. Die p-Azoxybenzylidenbasen sowie der Azoxybenzaldehyd sollen Verwendung finden zur Darstellung von Farbstoffen der verschiedenen Gruppen, vornehmlich zu Triphenylmethanfarbstoffen.

Zur Darstellung von o- und p-Nitrobenzylanilinsulfosäuren und deren Homologen lässt man nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 109 608) o- oder p-Nitrobenzylchlorid in Gegenwart von fixen, kohlensauren oder essigsauren Alkalien oder Erdalkalien einwirken auf die Alkali- oder Erdalkalisalze der Anilinsulfosäuren oder deren Homologen in wässeriger Lösung bei höherer Temperatur. — Zur Darstellung der o-Nitrobenzylsulfanilsäure

$$SO_3H-C_6H_4-NH-CH_2-C_6H_4(NO_2)$$

werden in einem mit Rührwerk und Rückflusskühler versehenen Kochgefäss 17,1 k o-Nitrobenzylchlorid und eine Lösung von 23,3 k sulfanilsaurem Natron (83,5 Proc.) und 6 k Soda oder der äquivalenten Menge eines fixen, kohlensauren oder essigsauren Alkalis oder Erdalkalis in

1 hl Wasser unter Umrühren bis zum Verschwinden des Nitrobenzylchlorids erhitzt. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche nun das Alkalisalz der o-Nitrobenzylsulfanilsäure enthält, wird abgekühlt, wenn nöthig filtrirt, dann mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert, wobei sich die o-Nitrobenzylsulfanilsäure als schwach gelblicher Niederschlag abscheidet. Sie ist wenig löslich in kaltem, besser in heissem Wasser und nicht unzersetzt schmelzbar; ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich mit schwach gelblicher Farbe. In obigem Beispiel kann man das o-Nitrobenzylchlorid ersetzen durch das p-Nitrobenzylchlorid; man erhält dann die p-Nitrobenzylsulfanilsäure, welche alle Eigenschaften mit der vorgenannten Orthosäure theilt, jedoch in Wasser noch etwas schwerer löslich ist als die erstere. — Weiter kann man in obigen beiden Fällen die Sulfanilsäure ersetzen durch o-Anilinsulfosäure oder Metanilsäure; man bekommt dann die o- und p-Nitrobenzylanilin-o-sulfosäure bez. die o- und p-Nitrobenzylmetanilsäure, die sich in ihren Eigenschaften von den beiden ersten kaum unterscheiden. Endlich kann man in den bisher genannten Fällen die Sulfosäuren des Anilins ersetzen durch Sulfosäuren seiner Homologen, insbesondere durch folgende:

2-Toluidin-4-sulfosäure,
2- „ -5- „
4- „ -2- „
4- „ -3- „
1-3-4-Xylidin -6- „
1-4-2- „ -6- „
1-4-2- „ -5- „
Naphtionsäure.

Man erhält so die homologen o- und p-Nitrobenzylanilinsulfosäuren, welche in ihren Eigenschaften mit der erstgenannten o- und p-Nitrobenzylsulfanilsäure sehr nahe übereinstimmen. Alle zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft, dass sie in neutraler oder alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat oder ähnlich wirkende Oxydationsmittel zu Nitrobenzylidensulfosäuren oxydirt werden, welche, wie in der Patentschrift Nr. 93539 gezeigt wurde, zur Darstellung von Nitrobenzaldehyden dienen.

Zur Darstellung aromatischer Aldehyde unterwirft man nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 110173) Dibenzylanilin, dessen Homologe oder Substitutionsproducte, sowie die Sulfosäuren dieser Basen in Gegenwart von verdünnten Mineralsäuren der Oxydation. Z. B. werden zur Darstellung von Benzaldehyd 27,3 Th. Dibenzylanilin bez. die äquivalenten Mengen von Dibenzyltoluidin oder Dibenzylxylidin in einem mit absteigendem Kühler versehenen Gefäss in 300 Th. 20proc. Schwefelsäure eingetragen; hierauf lässt man, während ein Wasserdampfstrom durch die Flüssigkeit hindurchgeleitet wird, eine Lösung von 40 Th. Natriumbichromat in 200 Th. Wasser allmählich zufliessen. Der entstehende Benzaldehyd geht mit den Wasserdämpfen über und wird in bekannter Weise

abgeschieden. — Nach demselben Verfahren gelangt man zum o- und p-Nitrobenzaldehyd, wenn man an Stelle des Dibenzylanilins bez. seiner Homologen das o-Dinitrobenzylanilin bez. das p-Dinitrodibenzylanilin oder deren Homologen anwendet. — Zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd wird eine Lösung von 233 k o-dinitrodibenzylsulfanilsaurem Natron oder der äquivalenten Menge eines o-dinitrodibenzyltoluidin- oder o-dinitrodibenzylxylidinsulfosauren Salzes in 15 hl Wasser mit 820 k Eisenchloridlösung (40proc.) versetzt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Der gebildete Aldehyd geht mit Wasserdampf über und scheidet sich als bald erstarrendes Oel ab. Der in Wasser gelöste Antheil kann nach bekannten Methoden gewonnen werden. — Den p-Nitrobenzaldehyd erhält man, indem man die o-Dinitrodibenzylanilinsulfosäure durch eine äquivalente Menge einer p-Dinitrodibenzylalphylaminsulfosäure ersetzt. Wegen der geringen Flüchtigkeit des p-Nitrobenzaldehyds mit Wasserdampf ist es nothwendig, den Aldehyd mit Benzol, Aether oder anderen geeigneten Lösungsmitteln der Reactionsmasse zu entziehen. Dibenzylalphylaminsulfosäuren liefern auf gleiche Weise behandelt Benzaldehyd.

Das Verfahren zur Alkylirung von Basen derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 112177) besteht in der Einwirkung der Alkylester aromatischer Sulfosäuren auf die freien Basen. So erhält man z. B. durch Einwirkung von p-Toluolsulfosäurealkylester auf Anilin nicht, wie analog der Anilidbildung aus Carbonsäureestern und Anilin hätte erwartet werden sollen, p-Toluolsulfanilid und den Alkohol, sondern vielmehr p-toluolsulfosaure Alkylaniline nach der Gleichung z. B.:

$$CH_3C_6H_4SO_2OC_2H_5 + C_6H_5NH_2 = CH_3C_6H_4SO_2OH + C_6H_5NHC_2H_5.$$

Neben den monoäthylirten Basen entsteht je nach der Arbeitsweise eine gewisse Menge dialkylirtes Product. Diese Methode bietet in gewissen Fällen vor dem Alkylirungsverfahren mittels der Halogenalkyle Vortheile; nicht nur entfällt meist das Arbeiten unter Druck, die Alkylirung erfolgt auch in den meisten Fällen glatter und führt zu einheitlicheren Producten; sie eignet sich zur Herstellung von secundären Basen aus primären, von tertiären Basen aus secundären und von Ammoniumverbindungen. 93 Th. Anilin und 200 Th. p-Toluolsulfosäureäthylester werden gegen 100° erhitzt; es tritt freiwillige Erwärmung ein; nach beendigter Reaction erstarrt die Schmelze zu einem Krystallkuchen von p-toluolsulfosaurem Monoäthylanilin, dem etwas Diäthylanilin und Anilinsalz beigemischt sind. — 93 Th. Anilin und 186 Th. p-Toluolsulfosäuremethylester werden wie oben behandelt. Das auf diese Weise gewonnene Monomethylanilin ist dimethylanilinhaltig. Zweckmässiger ist in diesem Falle die Anwendung eines Lösungsmittels wie Benzol. — 121 Th. Dimethylanilin und 186 Th. p-Toluolsulfosäuremethylester werden bis zum Beginn der Reaction erhitzt. Das in Wasser lösliche Reactionsproduct besteht aus Trimethylphenylammonium-p-toluolsulfonat. — 45 Th. wasserfreies Aethylamin, 10 Th. absoluter Alkohol und 200 Th. p-toluolsulfosaures Aethyl werden im Rohr einige

Stunden auf 100° erhitzt. Der Inhalt wird in bekannter Weise auf Diäthylamin verarbeitet. — 172 Th. Benzolsulfosäureäthylester und 93 Th. Anilin werden auf 100° erwärmt. Nachdem die unter freiwilliger Temperaturerhöhung vor sich gehende Reaction beendet ist, erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei, der im Wesentlichen aus benzolsulfosaurem Monoäthylanilin besteht.

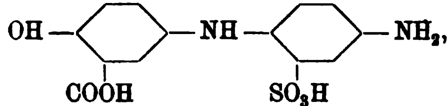
Zur Darstellung von Oximen aromatischer Nitroverbindungen soll man nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 109 663) unter Benutzung des Verfahrens des Patentes 107 095 (J. 1899, 517) Nitroverbindungen, die in o- oder p-Stellung zur Nitrogruppe eine nicht mit einem negativen Rest direct verbundene Methylengruppe statt Methyl enthalten, mittels Natriumalkoholats oder metallischen Natriums mit Salpetrigsäureestern condensiren. Zu einer Lösung von 5 Th. Natrium in 100 Th. absolutem Alkohol gibt man unter Abkühlung ein Gemisch von 30,2 Th. o-Nitroäthylbenzol und 23,4 Th. Amylnitrit. Der Beginn der Reaction gibt sich durch den Eintritt einer intensiv gelben Färbung zu erkennen. Nach 12stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur gibt man die Reactionsmasse in Wasser, entfernt das unveränderte Nitroäthylbenzol und scheidet durch Einleiten von Kohlensäure das entstandene o-Nitroacetophenonoxim aus der alkalischen Lösung aus. Es krystallisirt aus heissem verdünntem Alkohol in feinen Nädelchen vom Schmp. 115°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Ligroïn. In Aetzalkalien löst es sich mit gelber Farbe und wird durch Säuren oder Kohlendioxyd aus dieser Lösung ausgeschieden. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_2 . CH_3 \\ NO_2 \end{matrix}\right. + R.ON:O + RONa = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C\begin{matrix} /\!\!/ N.ONa \\ \diagdown CH_3 \end{matrix} \\ NO_2 \end{matrix}\right. + 2ROH.$$

Ersetzt man das o-Nitroäthylbenzol durch m-p′-Dinitrodiphenylmethan, so erhält man das m-p′-Dinitrobenzophenonoxim. Die neuen Verbindungen sollen zur Darstellung von Ketonen, z. B. o-Nitroacetophenon, dienen.

Verfahren zur Darstellung von di-parasubstituirten Diphenylaminderivaten mit freien o-Stellungen derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 112 180) besteht darin, dass man aus den Condensationsproducten der p-Nitrochlorbenzolsulfosäure mit p-Amidophenol, p-Amidophenolsulfosäure oder p-Amidosalicylsäure direct oder nach vorangegangener Reduction durch Erhitzen mit verdünnten Säuren unter Druck die in o-Stellung befindliche Sulfogruppe abspaltet. 3,5 k Nitrooxydiphenylaminsulfosäure (dargestellt durch Condensation der Nitrochlorbenzolsulfosäure mit p-Amidophenol) werden mit etwa 10 Th. Wasser und etwa $^1/_2$ Th. Schwefelsäure 5 bis 6 Stunden lang im Autoclaven mit Rührwerk auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten ist das Nitrooxydiphenylamin in gelb- und braunrothen Krystallen ausgeschieden, die sich mit braungelber Farbe in verdünnter Natronlauge lösen und durch

Säuren wieder gefällt werden. — In analoger Weise wird aus p-Nitro-o-sulfo-p-oxydiphenylamin-m-sulfosäure bez. -m-carbonsäure die p-Nitro-p-oxydiphenylamin-m-sulfosäure bez. -m-carbonsäure gewonnen. Beide Verbindungen bilden gelbbraune Krystalle, die sich in heissem Wasser oder in Alkalien leicht mit gelber Farbe lösen. — 200 k p-Oxy-p-amido-diphenylamin-o-sulfosäure, 50 k Schwefelsäure 66° B. und 15 hl Wasser werden unter Rühren 6 Stunden lang im Autoclaven auf 150° erhitzt. Man erhält eine braun gefärbte Lösung; diese wird heiss von geringen Unreinigkeiten abfiltrirt und dann in geeigneten Gefässen erkalten gelassen, wobei sich der neue Körper als schwefelsaures Salz in grauweissen Krystallen abscheidet. Versetzt man die Lösung mit Soda, so erfolgt Abscheidung der Base in Form eines zunächst schmutzig weissen Niederschlages, der sich schnell an der Luft in Folge von Oxydation dunkel färbt. Getrocknet bildet die freie Base ein mehr oder weniger dunkel gefärbtes Pulver, das sich leicht in Alkohol und Aether löst; beim Verdunsten einer ätherischen Lösung hinterbleiben kleine weisse Blättchen, die zwischen 157 bis 159° schmelzen. — 300 Th. p-Oxy-p-amidodiphenylaminsulfocarbonsäure



erhalten durch Condensation der Nitrochlorbenzolsulfosäure mit p-Amido-salicylsäure und nachfolgende Reduction, werden zusammen mit 30 Th. Schwefelsäure von 66° B. und 3000 Th. Wasser 6 Stunden im Autoclaven auf 150° erhitzt. Man erhält so eine hellbraun gefärbte Lösung, die beim Aussalzen das Sulfat der p-Oxy-p-amidodiphenylamincarbonsäure in weissen Krystallen liefert. Versetzt man die Lösung mit essigsaurem Natron, so krystallisirt die freie Carbonsäure in grauweissen Nadeln aus, die mit Soda sich leicht lösen und mit Essigsäure wieder ausfallen. Mit überschüssigem Alkali entsteht in der wässerigen Lösung durch Oxydation an der Luft eine lebhafte Violettfärbung. — In gleicher Weise erhält man aus dem reducirten Condensationsproduct der Nitrochlor-benzolsulfosäure mit Amidophenolsulfosäure die p-Amido-p-oxydiphenyl-amin-m-sulfosäure, die in Wasser leicht löslich ist und sich wie die analoge Carbonsäure in alkalischer Lösung an der Luft leicht oxydirt.

Verfahren zur Darstellung von p-Oxy-p'-amido-o'-oxydiphenylamin derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 111 891) besteht darin, dass man p-Oxy-p'-amidodiphenylamin-o'-sulfosäure mit Aetzalkalien bei einer zwischen 150 bis 200° liegenden Temperatur verschmilzt. Zur Darstellung der als Ausgangsmaterial dienenden p-Oxy-p-amidodiphenylamin-o-sulfosäure erhitzt man 260 Th. p-Nitrochlor-benzolsulfosäure Cl⟨ ⟩NO$_2$, 110 Th. p-Amidophenol und 136 Th.
SO$_3$H
essigsaures Natron in 1000 Th. Wasser 6 bis 8 Stunden auf dem

Wasserbade oder im geschlossenen Gefässe bei 120°; es entsteht die Oxynitrodiphenylaminsulfosäure, die sich in Form ihres Natronsalzes mit Kochsalz leicht aussalzen lässt und gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln bildet. Zur Darstellung der entsprechenden Amidosäure wird die wässerige Lösung direct mit Eisen reducirt. Die Reactionsflüssigkeit wird mit Soda alkalisch gemacht, vom Eisenschlamm abfiltrirt und angesäuert. Hierbei fällt die in Wasser unlösliche p-Oxy-p-amidodiphenylamin-o-sulfosäure in grauweissen Nadeln vollständig aus. — In eine aus 10 Th. Aetznatron und 4 Th. Wasser bereitete Schmelze werden 4 Th. der obigen Sulfosäure eingetragen und unter Umrühren ungefähr $^1/_2$ Stunde auf etwa 190° erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man eine rothbraun gefärbte harte Masse; diese wird in etwa 100 Th. Wasser gelöst, und die Lösung, welche sich in Berührung mit Luft an der Oberfläche und an den Gefässwänden lebhaft violett färbt, mit Schwefelsäure angesäuert, worauf das gebildete Dioxyamidodiphenylamin in Form seines schwefelsauren Salzes ausfällt. Letzteres bildet grauweisse feine Nadeln, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich sind. — Der neue Körper gibt, mit Schwefel und Schwefelalkalien verschmolzen, je nach der Höhe der dabei angewendeten Temperatur einen blauen oder schwarzen Farbstoff.

Verfahren zur Darstellung von neutralen Estern der Phenylglycin-o-carbonsäure derselben Farbwerke (D.R.P. Nr. 111 911) besteht darin, dass man auf die Ester der Anthranilsäure Ester der Chloressigsäure mit oder ohne Zusatz von kaustischen, kohlensauren oder essigsauren Alkalien oder Erdalkalien in der Wärme einwirken lässt. Es werden z. B. 302 Th. Anthranilsäuremethylester (2 Mol.) und 108 Th. Chloressigsäuremethylester (1 Mol.) im Oelbade 10 Stunden lang auf 140 bis 150° erhitzt. Die Reaction tritt bereits bei Wasserbadtemperatur ein, verläuft dann aber lansgamer. Nach dem Erkalten kann man entweder den Krystallkuchen mit Wasser auslaugen, wobei fast nur Anthranilsäureester als Chlorhydrat in Lösung geht, oder man versetzt die Reactionsmasse mit einer Lösung von Soda oder Natriumacetat und trennt das so erhaltene Gemisch von Anthranilsäureester und Phenylglycincarbonsäureester durch Destillation im Vacuum oder mittels Wasserdampf, womit der Anthranilsäureester flüchtig ist. Der so erhaltene Phenylglycin-o-carbonsäuredimethylester bildet, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadeln vom Schmp. 90°. — Statt 1 Mol. Chloressigester mit 2 Mol. Anthranilsäureester umzusetzen, kann man auch gleiche Molecüle beider bei Gegenwart von Carbonaten oder Acetaten der Alkalien oder alkalischen Erden zur Einwirkung bringen. Wird in obigem Beispiele der Chloressigsäuremethylester durch die äquivalente Menge des Aethylesters ersetzt, so erhält man einen Methyläthylester vom Schmp. 48°; der Diäthylester schmilzt bei 73°. Die neutralen Phenylglycin-o-carbonsäureester zeichnen sich vor der Phenylglycincarbonsäure durch die technisch wichtige Eigenschaft aus, durch Natriumalkoholat oder metallisches Natrium sehr glatt in Indoxylsäureester überzugehen.

Zur Herstellung von Sulfosäuren der Amidocarbonsäuren empfiehlt J. Walter (D. R. P. Nr. 109 487) Behandlung der Lösung der Salze der entsprechenden Nitrocarbonsäuren mit schwefligsauren Salzen in der Wärme. 25 Th. m-nitrobenzoësaures Natron werden in einem entsprechenden Gefässe mit 50 Th. Wasser kochend gelöst und so langsam mit 40 Th. Natriumbisulfitlösung mit 30 Proc. SO_2-Gehalt versetzt, dass die Flüssigkeit nicht zum Ueberschäumen kommt, aber auch bei abgestelltem Dampfe weiterkocht. Darauf wird das Kochen durch Dampfzulass noch 6 Stunden unterhalten, dann werden 50 Th. Wasser und ebenso viel Salzsäure hinzugefügt, die schweflige Säure weggekocht, die erkaltete Masse filtrirt und gepresst. Auf diese Weise erhält man die m-Amidobenzoëmonosulfosäure, während eine geringe Menge derselben sowie die gebildete Disulfosäure in die Ablauflaugen gehen. Soll die Disulfosäure in vorwiegender Menge erhalten werden, so verfährt man nach einem besonderen Vefahren.

Stilben. Nach M. Freund und R. Niederhofheim (D. R. P. Nr. 115 287) werden 100 g p-Dinitrostilben mit 1,5 *l* Wasser kurze Zeit aufgekocht und mit 250 g festem Schwefelnatrium versetzt. Man kocht noch etwa $^1/_2$ Stunde auf und filtrirt nach dem Erkalten den braunrothen Niederschlag ab. Nach mehrmaligem Auskochen mit heissem Wasser löst man den Niederschlag in verdünnter Salzsäure, filtrirt und fällt die Base aus der salzsauren Lösung mit Alkali aus. Zur Reinigung wird die Base nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst und hierauf mit starker rauchender Salzsäure ausgefällt, wobei sich das salzsaure Salz der Base grauweiss krystallinisch abscheidet.

Darstellung von Aldoximen der aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate, wie z. B. der Phenole, geschieht nach J. H. Ziegler (D. R. P. Nr. 114 195) durch Einwirkung von Knallquecksilber bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Salzsäuregas. Es werden z. B. 40 Th. Benzol mit ungefähr derselben Menge Knallquecksilber versetzt und unter Bewegen der Flüssigkeit nach und nach 35 Th. Aluminiumchlorid eingetragen, wobei die Temperatur zweckmässig zwischen 30 und 40° erhalten wird. Die Masse erstarrt nach Beendigung der Reaction zu einem trockenen Kuchen, den man nach Abgiessen des überschüssigen Benzols zerrieben in Eiswasser einträgt. Hierauf nimmt man mit Aether auf, entzieht der ätherischen Lösung mitgelöstes Sublimat durch Schütteln mit gesättigter Kochsalzlösung und hierauf das Aldoxim mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Alkali. Die nachher verdünnte Lösung wird durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Dabei werden zugleich geringe Mengen von nebenbei gebildetem Benzonitril und Benzaldehyd entfernt. Schliesslich fällt man das freie Aldoxim aus der kalt filtrirten Lösung mit Kohlendioxyd. Die Ausbeute beträgt etwa 11 Theile. In ähnlicher Weise entstehen aus Toluol o- und p-Tolylaldoxim, aus Veratrol Veratrolaldoxim.

Verfahren zur Einführung der Gruppe —CH_2X (wobei X ein Halogen bedeutet) in aromatische Oxycarbonsäuren,

deren Ester und Aether der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 113 723) besteht darin, dass man genannte Verbindungen der Einwirkung der Reactionsproducte von Formaldehyd bez. Formaldehyd abspaltenden Verbindungen mit concentrirten Halogenwasserstoffsäuren bei Gegenwart von starken Säuren unterwirft, oder dass man concentrirte Halogenwasserstoffsäuren auf Formaldehyd in Gegenwart der Oxycarbonsäuren u. s. w. einwirken lässt. — Es werden z. B. 1,5 k Salicylsäure fein gepulvert, in 10 k höchst concentrirter Salzsäure suspendirt; zu dem gut durchgerührten Gemisch werden $^3/_4$ k Chlormethylalkohol zugesetzt. Die Reactionsmasse lässt man 2 × 24 Stunden unter häufigem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erwärmt auf 30°, lässt wieder abkühlen und filtrirt die Mutterlauge von dem entstandenen feinkörnigen Producte ab. Letzteres wird bei niedriger Temperatur getrocknet, durch einen trockenen Luftstrom von anhaftender Salzsäure befreit und aus Benzol umkrystallisirt. Aus diesem krystallisirt alsbald ein Körper in schönen glänzenden Schuppen, während aus der Mutterlauge nach dem Einengen geringere Mengen eines amorphen Productes erhalten werden. Der schön krystallisirende Körper zeigt den Schmelzpunkt 163°, der auch bei mehrmaligem Umkrystallisiren sich nicht ändert. — 1,5 k Salicylsäure werden in fein gepulvertem Zustande in ein Gemisch von $^3/_4$ k Formaldehyd mit 10 k starker Bromwasserstoffsäure in der Kälte eingerührt; durch das Gemenge wird ein Strom trockener Bromwasserstoffsäure so lange durchgeleitet, bis die sich anfangs erwärmende Flüssigkeit wieder völlig abgekühlt hat. Das Reactionsproduct wird alsdann, wie oben angegeben, weiter behandelt und in Form glänzender Blättchen erhalten, die bei 187° schmelzen und die Gruppe $—CH_2Br$ enthalten. Das entsprechende Product mit der Gruppe $—CH_2J$ schmilzt bei 184° und krystallisirt in schwach gelb gefärbten Täfelchen; der Methylester besitzt den Schmelzp. 75°. — In analoger Weise verfährt man zur Darstellung der anderen Halogenmethylproducte. Man erhält so z. B. aus Chlormethylalkohol und m-Oxybenzoësäure ein Chlormethylderivat vom Schmelzp. 196°, aus β-Oxynaphtoësäure ein solches in intensiv gelben verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 200°, aus m-Kresotinsäure ein solches vom Schmelzp. 192°, aus p-Kresotinsäure ein solches vom Schmelzp. 169°, aus Anissäure $\left(C_6H_4<\begin{matrix}O.CH_3\\COOH\end{matrix}\right)$ und Chlormethylalkohol ein Product vom Schmelzpunkt 173°. Aus Anissäureäthylester entsteht ein Chlormethylderivat vom Schmelzp. 78°.

Darstellung von Anthranilsäuremethylester. Nach E. und H. Erdmann (D. R. P. Nr. 110 386 u. 113 942) kann die Ueberführung der Acetanthranilsäure in den Anthranilsäuremethylester auf zweierlei Art geschehen. 1. Acetanthranilsäure wird mit Methylalkohol unter Zusatz von Mineralsäuren erhitzt. Hierbei bildet sich unter Abspaltung der Acetylgruppe ein Salz des Anthranilsäuremethylesters, aus welchem der freie Ester durch Alkali abgeschieden wird.

2. Acetanthranilsäure wird in Form eines geeigneten Metallsalzes, z. B. des Silbersalzes, mit Halogenmethyl behandelt, der entstandene Acetanthranilsäuremethylester sodann durch Erhitzen mit Säuren verseift und aus dem gebildeten Salz des Anthranilsäuremethylesters der freie Ester durch Alkalien abgeschieden.

Die Darstellung von Isatosäure geschieht nach E. Erdmann (D. R. P. Nr. 110 577) durch Behandeln von Anthranilsäure oder anthranilsauren Salzen mit Chlorkohlenoxyd. Anthranilsäure wird in Benzol gelöst und in der Kälte eine Benzollösung von Chlorkohlenoxyd hinzugegeben, so lange noch ein weisser Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag besteht aus einem Gemenge von salzsaurer Anthranilsäure und Isatosäure. Er wird abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Salzsaure Anthranilsäure geht in Lösung, reine Isatosäure bleibt zurück. — 137 Th. Anthranilsäure werden in der 10fachen Menge Wasser und 53 Th. kohlensaurem Natron gelöst. In diese Lösung wird Chlorkohlenoxyd geleitet unter allmählicher Zugabe einer 5proc. Lösung von 53 Th. kohlensaurem Natron. Der flockige gelbe Niederschlag wird, wenn keine weitere Fällung entsteht, abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

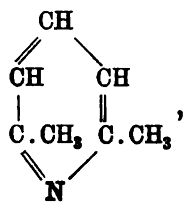
Alkalimetallverbindungen von γ-Oxypiperidinen. Nach Chemische Fabrik auf Actien (vorm. Schering) (D. R. P. Nr. 108 223) wurde gefunden, dass sich z. B. die Natriumalkaminate mit grosser Leichtigkeit bilden, wenn man Natrium auf die freien Basen, und zwar zweckmässig in indifferenten Verdünnungsmitteln, wie Aether, Xylol, einwirken lässt. So erhält man z. B. das Natriumalkaminat des n-Methyltriacetonalkamins in folgender Weise: In eine Lösung von 171 g wasserfreien n-Methyltriacetonalkamins in 600 g wasserfreien Aethers werden 23 g Natrium in Drahtform eingetragen und das Ganze sodann am Rückflusskühler 24 Stunden gekocht. Das gebildete Natriumalkaminat befindet sich in der ätherischen Lösung. Es hinterbleibt beim Abdunsten des Aethers als weisse klebrige Masse, die allmählich fest wird und sich in Wasser unter sofortiger Bildung von Natriumhydrat und freier Base löst. — In der gleichen Weise erhält man aus einem n-Alkylvinyl- und n-Alkylbenzaldiacetonalkamin die entsprechenden Alkaminate. Ebenso lässt sich auch das Tropin in Alkaminat überführen. Diese Alkaminate bilden ebenfalls weisse klebrige Massen, die sich in Wasser in die entsprechende Base und Aetznatron zersetzen. Auch die Alkamincarbonsäureester, wie z. B. der n-Methyltetramethyl-γ-oxypiperidincarbonsäuremethylester, sind befähigt, Alkaminate zu bilden. — Zur Darstellung des Natriumalkaminats des n-Methyltetramethyl-γ-oxypiperidincarbonsäuremethylesters trägt man in eine Lösung von 229 g wasserfreien n-Methyltetramethyl-γ-oxypiperidincarbonsäuremethylesters (Siedepunkt 268° bei gewöhnlichem Druck) in 800 g wasserfreien Aethers allmählich 23 g Natrium in Drahtform ein und erwärmt einige Zeit am Rückflusskühler. Die Bildung des Alkaminats ist nach kurzer Zeit beendigt. Es bildet eine weisse klebrige, in Wasser leicht zersetzliche Masse. Die Alkaminate

sollen gemäss Patent 106492 (J. 1899, 552) nach Umsetzung mit Säurechloriden, Alkylhalogeniden u. s. w. technische Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung chlorhaltiger Derivate von Basen der Pyridinreihe besteht nach Angabe der Chemischen Fabrik von Heyden (D. R. P. Nr. 109933) darin, dass man diese Basen mit Perchlormethylformiat, Hexachlordimethylcarbonat oder Kohlenoxychlorid in Reaction bringt. Es werden z. B. zu 316 g absolut wasserfreiem, reinem Pyridin, welche in 500 g Benzol gelöst sind, unter Umrühren und Abkühlen eine Lösung, bestehend aus 198 g Perchlormethylformiat und 500 g Benzol zugesetzt. Sofort fällt in quantitativer Ausbeute das citronengelbe Pyridinchlorcarbonyl aus, welches auf trockenen porösen Thonplatten ausgebreitet und unter peinlichster Fernhaltung von Wasser im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wird. — Man vereinigt unter Umrühren und starkem Abkühlen 558 g α-Picolin

CH
CH CH
CH $C.CH_3$,
N

gelöst in 1500 g absolutem alkoholfreiem Aether, mit 297 g Hexachlordimethylcarbonat, gleichfalls gelöst in der genügenden Menge Aether. Alsbald scheidet sich das neue α-Picolinderivat als gelber Niederschlag aus. Er kann wie im vorigen Beispiel angegeben isolirt werden. — Man leitet in 214 g α-Lutidin



gelöst in 500 g Toluol (oder Xylol), 99 g Kohlenoxychlorid ein, oder gibt dazu eine Phosgenlösung, welche 99 g $COCl_2$ enthält. Für starkes Abkühlen muss Sorge getragen werden. Auch hier findet sogleich die Abscheidung des gelben α-Lutidinchlorcarbonyls statt. — Bei Verwendung anderer Homologen des Pyridins verläuft die Reaction in gleicher Weise. — Haltbar sind die neuen Producte nur, wenn man jede Spur Wasser von ihnen fern hält. Für die praktische Verwendung suspendirt man sie in einem trockenen, indifferenten Liquidum. Mit Wasser zersetzen sie sich unter lebhafter Reaction. — Die neuen Producte sollen zur Darstellung solcher Kohlensäureester und als wasserabspaltende Agentien (z. B. zur Anhydridbildung) Verwendung finden.

Die Darstellung von sauren Phenolestern zweibasischer organischer Säuren geschieht nach H. S. Wellcome (D. R. P. Nr. 111 297) durch Einwirkung der Natriumsalze der Phenole auf die Anhydride der Säuren bei Anwesenheit einer neutralen Flüssigkeit, die weder auf das Natriumsalz noch auf das Anhydrid chemische Wirkung ausübt. Eine Mischung von 9,4 k Phenol und 2,3 k Natrium in 94 *l* Xylol wird auf dem Sandbade gelinde erwärmt, bis das Natrium fast vollständig verschwunden ist. Es werden dann 18,2 k zu einem Brei mit einer kleinen Menge Xylol zerriebenes Kamphersäureanhydrid allmählich unter dauernder Bewegung hinzugesetzt. Die Mischung wird heiss, und es scheidet sich nach längerem Stehen das Natriumsalz in gelatinöser Form aus. Es wird dann mit etwa 95 *l* Wasser aufgenommen und in dieser Weise von dem Xylol getrennt. Die wässerige Lösung bleibt aber immer etwas trübe und es erwies sich als rathsam, dieselbe vor dem Ansäuern mit etwas Aether oder Chloroform auszuschütteln. Nach Hinzusetzen von 10proc. Schwefelsäure scheidet sich der saure Ester als Oel aus, das mit Aether oder Chloroform aufgenommen wird. Nach dem Trocknen und Abdestilliren des Lösungsmittels bleibt der saure Ester als dickflüssiges Oel zurück, das nach längerem Stehen zu sternförmigen Gruppen von harten, dicken Prismen erstarrt. Diese werden ein- oder zweimal aus Chloroform und Ligroïn umkrystallisirt und schmelzen dann scharf bei 100°.

Indoxylsäureester und seine Analogen erhält man nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 109 416) durch Erhitzen von alphylirten Amidomalonsäureestern. In einem mit abwärts gerichtetem Kühler versehenen flachen Kessel wird Anilidomalonsäurediäthylester rasch auf 260 bis 265° erhitzt. Aus der geschmolzenen Masse entweicht stürmisch Alkohol. Die Abspaltung ist nach etwa 5 Minuten beendet. Man kühlt dann sofort ab und löst die Schmelze im doppelten Gewicht Alkohol. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich eine geringe Menge eines gelbgefärbten Nebenproductes in Krystallen aus. Man filtrirt davon ab und fällt aus dem Filtrat den Indoxylsäureäthylester durch Wasserzusatz aus. — Verwendet man an Stelle der Phenylverbindung o- oder p-Toluidomalonsäureester, so ist es vortheilhafter, die Temperatur etwa 10° niedriger zu halten. Der o-Tolylindoxylsäureester krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 140°. Die entsprechende Paraverbindung schmilzt bei 156°. Eine noch niedrigere Temperatur genügt, um den m-Xylylindoxylsäureester (Schmelzpunkt 154°) zu erzeugen. Die α- und β-Naphtylamidomalonsäureester spalten schon bei etwa 200° glatt Alkohol ab und gehen in α- und β-Naphtalinindoxylsäureester über; ersterer schmilzt bei 198°, letzterer bei 156°. In analoger Weise gelangt man zu Oxy-, Alkyloxy- und Halogenderivaten des Indoxylsäureesters.

Herstellung von Trioxynaphtalin. Wird nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 112 098) die β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure mit Alkalien verschmolzen, so erhält man die $\beta_1\beta_2\alpha_4$-Trioxynaphtalin-β_3-

sulfosäure. Es hat sich nun gezeigt, dass diese Säure die Sulfogruppe durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Mineralsäure auf höhere Temperaturen verliert und in ein für die Farbstoffindustrie sehr werthvolles neues Trioxynaphtalin der Constitution

OH
OH
OH

übergeht. Es werden z. B. 27,5 k trioxynaphtalinsulfosaures Natron mit 9,8 k Schwefelsäure von 66° B. und 200 *l* Wasser im Autoclaven 5 Stunden auf 210 bis 220° erhitzt. Aus der erhaltenen Lösung krystallisirt beim Einengen das Trioxynaphtalin in schwach bräunlich gefärbten Nadeln aus. — Aus 32,4 k trioxynaphtalinsulfosaurem Baryum wird durch Kochen mit einer verdünnten, 4,9 k H_2SO_4 enthaltenden Schwefelsäure die freie Trioxysäure dargestellt, die abfiltrirte Lösung auf etwa 150 *l* eingedampft und in geschlossenem Gefäss auf etwa 210° erhitzt. — Das $\beta_1\beta_2\alpha_4$-Trioxynaphtalin schmilzt bei 164 bis 165°. Es ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Der besondere technische Werth des neuen Trioxynaphtalins beruht auf der Stellung seiner Hydroxyle. Es gelingt nämlich unter geeigneten Bedingungen, Azogruppen und andere chromogene Gruppen in die Hälfte des Naphtalinkerns zu dirigiren, in welcher das α-Hydroxyl enthalten ist. Hierbei bleiben die in Stellung $\beta_1\beta_2$ stehenden Hydroxyle der anderen Kernhälfte unberührt und die betreffenden Derivate haben daher die Eigenschaft, sich mit Beizen auf animalischer und vegetabilischer Faser vollkommen echt zu fixiren.

Die Darstellung einer Verbindung von den Eigenschaften und der Zusammensetzung eines Trioxynaphtalins geschieht nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 112176) durch Verschmelzen der $\alpha_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-disulfosäure oder jener $\alpha_1\beta_2\beta_3$-Naphtalinderivate, die in der Alkalischmelze intermediär die genannte Dioxynaphtalinsulfosäure liefern, in offenen Gefässen mit Aetzalkalien bei einer 270° nicht übersteigenden Temperatur. — In eine Schmelze von 20 k Aetznatron und wenig Wasser trägt man nach und nach 10 k $\alpha_1\beta_3$-dioxynaphtalin-β_2-sulfosaures Natrium bei 220° ein, treibt die Temperatur auf 250 bis 270° und lässt bei dieser Temperatur so lange rühren, bis sich aus einer concentrirt gelösten und angesäuerten Probe der Schmelze nach dem Aufschütteln mit Aether keine Dioxynaphtalinsulfosäure mehr abscheidet. Nach dem Erkalten wird hierauf die Schmelze in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, worauf das Trioxynaphtalin nach einiger Zeit in schwach gelb gefärbten, zu Büscheln vereinigten Blättchen oder prismatischen Nadeln auskrystallisirt. Durch Filtriren und Behandeln mit wenig Wasser werden diese vollständig weiss erhalten. Das erhaltene Product ist sehr leicht löslich in Wasser,

Aether, Alkohol und Aceton, ausserordentlich schwer löslich in Chloroform, Benzol, Toluol und unlöslich in Ligroïn. — In diesem Verfahren kann unter sachgemäss abgeänderten Bedingungen die Dioxynaphtalinsulfosäure auch durch die entsprechende Naphtoldisulfosäure oder Naphtalintrisulfosäure ersetzt werden. — Das Trioxynaphtalin existirt in zwei tautomeren Formen. Das direct erhaltene Product schmilzt bei etwa 95°, ist selbst in kaltem Wasser leicht löslich und vereinigt sich mit Diazoverbindungen leicht zu Azofarbstoffen. Beim Umkrystallisiren resultirt aber ein Körper, der bei 250° noch nicht schmilzt, in Wasser bedeutend schwerer löslich ist und sich mit Diazoverbindungen auch schwieriger zu Azofarbstoffen vereinigt. Scheinbar liegt in der einen Modification eine Diketoform vor.

Verfahren, die Amidogruppe in Derivaten des α-Naphtylamins durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, besteht nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 109 102) darin, dass man schweflige Säure oder deren Salze auf vom α-Naphtylamin sich ableitende Verbindungen in der Wärme einwirken lässt und die dabei zunächst entstehenden Zwischenproducte der Einwirkung von Alkalien unterwirft. Es werden z. B. 32 k Natriumsalz der α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure mit 20 *l* Wasser und 75 k Natriumbisulfitlösung von 40° B. 24 Stunden lang in einem offenen emaillirten Kessel mit Rührwerk auf 85 bis 90° erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit Salzsäure bis zur Reaction auf Congopapier versetzt, wobei sich noch geringe Mengen unveränderter Naphtionsäure (etwa 10 Proc.) abscheiden. Von dieser wird abfiltrirt und das Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht. Es wird nun bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekocht, mit Salzsäure wieder angesäuert und die schweflige Säure ausgetrieben. Die so erhaltene Lösung enthält die α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure in sehr reinem Zustande, sie kann direct für Farbstoffzwecke Verwendung finden. Will man die Säure in fester Form abscheiden, so wird die Lösung mit Kochsalz gesättigt. Die Säure wird so als saures Natronsalz in Form rein weisser Blättchen erhalten, die völlig die bekannten Reactionen der α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure zeigen. — Oder durch eine Lösung von 10 k Natriumsalz der α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure in 35 *l* Wasser wird bei 95 bis 100° 30 Stunden lang ein langsamer Strom von schwefliger Säure durchgeleitet. Dann wird wie im vorigen Beispiel das Reactionsproduct mit Salzsäure congosauer gemacht, von unveränderter Naphtionsäure abfiltrirt und das Filtrat natronalkalisch bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekocht. Nach dem Ansäuern und Austreiben der schwefligen Säure ist die die α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure enthaltende Lösung zur Darstellung von Farbstoffen völlig genügend rein. — 26,5 k Natriumsalz der α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure werden mit 15 *l* Wasser und 75 k Natriumbisulfitlösung von 40° B. etwa 15 Stunden lang auf 120 bis 150° erhitzt, bis in einer angesäuerten Probe keine oder doch nur eine geringe Menge unveränderter Naphtylaminsulfosäure mehr nachweisbar ist. Die Aufarbeitung des Reactions-

productes geschieht in genau derselben Weise, wie im Beispiel 1 für die α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure angegeben ist. Die nach Austreiben der schwefligen Säure erhaltene Lösung wird direct zur Herstellung von Azofarbstoffen verwendet. Die Säure zeigt alle Eigenschaften der durch Diazotiren der α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure und Ueberführen der Diazoverbindung in die Naphtolsulfosäure in bekannter Weise erhaltenen α_1-Naphtol-β_3-sulfosäure. — 23,9 k der α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-sulfosäure werden mit 60 *l* Wasser angerührt und mit Natronlauge genau neutralisirt. Es werden dann 180 k Natriumbisulfitlösung von 40° B. zugegeben und im offenen emaillirten Rührwerkskessel etwa 24 Stunden lang auf 90° erhitzt, bis in einer Probe beim Ansäuern keine oder doch nur eine ganz geringe Menge unveränderter Amidonaphtolmonosulfosäure ausfällt. Es wird nun mit Mineralsäure bis zur Reaction auf Congopapier versetzt und von etwa ausgeschiedener Amidonaphtolsulfosäure abfiltrirt. Die weitere Aufarbeitung der erhaltenen Lösung geschieht in ganz derselben Weise, wie oben für die α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure angegeben wurde. Die Eigenschaften der erhaltenen Säure stimmen völlig mit denjenigen der nach bekannten Methoden hergestellten $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure überein.

Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des $\alpha_1\,\alpha_2$-Monacetnaphtylendiamins derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 109 609) besteht darin, dass $\alpha_1\,\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_3 (β_4)-sulfosäure in Form ihrer Salze in wässeriger Lösung mit der theoretischen oder der annähernd theoretischen Menge Essigsäureanhydrid behandelt wird. — 23,8 k $\alpha_1\,\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure werden mit 3 bis 4 Th. Wasser unter Zugabe der nöthigen Menge Natronlauge in Lösung gebracht und bei etwa 40 bis 50° unter gutem Umrühren 10,2 k Essigsäureanhydrid zugegeben. Die Acetylirung ist innerhalb ganz kurzer Zeit beendet. Man lässt erkalten, macht mineralsauer und sättigt zwecks völliger Abscheidung der Monoacetylnaphtylendiaminsulfosäure mit Kochsalz. Die so erhaltene Säure ist nach dem Absaugen direct genügend rein, um zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung zu finden. Sie kann durch Lösen in Soda und Wiederausfällen mit Mineralsäuren in völlig reinem Zustande erhalten werden. Ihre Eigenschaften stimmen mit den in den Patentschriften 66 354 und 74 177 für die Monoacetyl-$\alpha_1\,\alpha_2$-naphtylendiamin-β_3-(bez. β_4)sulfosäure angegebenen überein. — Die Säure soll zur Herstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure unter theilweiser Benutzung des durch Pat. 67 062 geschützten Verfahren derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 113 944) besteht darin, dass man $\alpha_1\,\alpha_4$-Dinitronaphtalin-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure bez. deren Salze mit schwefliger Säure oder deren Salzen erhitzt. — 200 k Natriumsalz der $\alpha_1\,\alpha_4$-Dinitronaphtalin-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure werden im verbleiten Druckkessel mit 4 hl Wasser und 11 hk 40proc. Natriumbisulfitlösung unter beständigem Rühren auf 100 bis 150° erhitzt, bis in

einer herausgenommenen Probe keine Zunahme von Amidonaphtoldisulfosäure mehr zu erkennen ist. Die Masse wird hierauf in etwa 10 hl Wasser eingetragen, schwach alkalisch gemacht, filtrirt und heiss mit Mineralsäuren angesäuert. Die Amidonaphtoldisulfosäure scheidet sich als saures Natronsalz sehr schnell in nahezu weissen Nädelchen ab. Nach dem Befreien von der Mutterlauge ist die so erhaltene Säure für die Farbstofffabrikation völlig rein genug. Die Eigenschaften derselben stimmen vollkommen mit denen der Amidonaphtoldisulfosäure H überein, wie sie nach den in den Patentschriften 67 062 und 69 722 angegebenen Verfahren erhalten wird. — An Stelle des in dem angeführten Beispiel verwendeten Natriumbisulfits können auch andere saure Salze der schwefligen Säure, z. B. Kaliumbisulfit, sowie die sauren schwefligsauren Salze der alkalischen Erden Verwendung finden. — 100 k Natriumsalz der $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure werden im offenen verbleiten Rührwerkskessel mit 2 hl Wasser und 10 hl Natriumbisulfitlösung von 40 Proc. auf 90 bis 100° erhitzt, bis völlige Lösung erfolgt ist. Es wird nun Salzsäure im Ueberschuss zugegeben (etwa 5 hl von 19° B.) und noch einige Zeit weiter gerührt. Alsbald beginnt die Abscheidung des sauren Natronsalzes der Amidonaphtoldisulfosäure H, beim Abkühlen scheiden sich noch weitere Mengen derselben aus. — Die Anwendung der neutralen Salze der schwefligen Säure zeigt folgendes Beispiel. 100 k $\alpha_1 \alpha_4$-dinitronaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosaures Natron werden mit 4 hl Wasser und 400 k neutralem Natriumsulfit im emaillirten Rührwerkskessel mit Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. In kurzer Zeit tritt völlige Lösung ein, zugleich beginnt eine lebhafte Entwickelung von Ammoniak. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, bis Ammoniak nur noch spurenweise nachgewiesen werden kann. Es wird sodann heiss mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure als saures Natronsalz abscheidet.

Zur Darstellung von β-Dinaphtylamin und von Abkömmlingen desselben unterwerfen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 114 974) β-Naphtylamin oder die Derivate desselben der Einwirkung von schwefliger Säure oder deren Salzen. — Zur Herstellung der β-Dinaphtylamindisulfosäure werden 400 k Natriumsalz der β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure im verbleiten Rührwerkskessel mit Rückflusskühler mit 10 hl Wasser und 10 hk Natriumbisulfitlösung von 40° B. auf 90 bis 100° erhitzt. Es erfolgt alsbald klare Lösung. Nach einiger Zeit scheiden sich feine weisse Kryställchen ab, die sich bei weiterem Erhitzen noch beträchtlich vermehren. Versetzt man eine herausgenommene Probe mit überschüssigem Alkali, so entweichen reichliche Mengen von Ammoniak. Nach etwa 24 Stunden ist der Process beendigt. Die abgeschiedenen Krystalle werden noch heiss von der Mutterlauge abgesaugt. Das so erhaltene Natriumsalz der β-Dinaphtylamindisulfosäure ist nach dem Auflösen in heissem Wasser und Wiederaussalzen mit Kochsalz direct rein. Es ist schwerer löslich als das Natriumsalz der β_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure und zeigt in wässeriger

Lösung im Gegensatz zu den Salzen dieser letzteren Säure, denen bekanntlich eine violette Fluorescenz zukommt, eine schwach grüne Fluorescenz. Beim Uebersättigen verdünnter Lösungen der Salze mit Mineralsäuren wird diese Säure nicht abgeschieden, während die β_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure bei gleicher Behandlung ausfällt. Die β-Dinaphtylamindisulfosäure liefert mit salpetriger Säure in saurer Lösung eine fast farblose Nitrosaminverbindung. Ihrer Entstehungsweise nach kommt dieser neuen Säure die Constitution

SO_3H—(naphthalene ring)—NH—(naphthalene ring)—SO_3H

zu. — Zur Herstellung der Dioxy-β-dinaphtylamindisulfosäure werden 200 k β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-monosulfosäure mit 2 hl heissen Wassers verrührt und mit der erforderlichen Menge Natronlauge in Lösung gebracht. Diese Lösung wird in einem mit Rührwerk und Rückflusskühler versehenen verbleiten Kessel mit 7 hk Natriumbisulfitlösung von 33° B. so lange auf 80 bis 100° erhitzt, bis eine herausgenommene verdünnte Probe beim Uebersättigen mit Salzsäure auch nach längerem Stehen keine Krystallisation der schwerlöslichen β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure mehr ergibt. Die Reactionsmasse wird nun mit Salzsäure stark sauer gemacht. Beim Abkühlen scheiden sich reichliche Mengen eines krystallinischen, fast weissen Körpers ab, der sowohl gegen Alkalien wie Säuren äusserst beständig ist. Derselbe wird durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, in möglichst wenig Wasser wieder aufgelöst und durch Zugabe eines grossen Ueberschusses von Salzsäure wieder abgeschieden. Er wird so in weissen feinen Nädelchen erhalten, welche die Dioxydinaphtylamindisulfosäure der Constitution

SO_3H—(naphthalene ring)—NH—(naphthalene ring)—SO_3H
OH OH

darstellen. — Sowohl die freie Säure wie deren Salze sind äusserst leicht löslich in Wasser. Die Lösung des Natriumsalzes besitzt eine schwach blauviolette Fluorescenz. — In ganz analoger Weise verläuft die Reaction, wenn an Stelle der in obigen Beispielen genannten Säuren andere β-Naphtylaminderivate der Einwirkung schwefliger Säure oder deren Salze unterworfen werden. Bei Verwendung von β-Naphtylamin selbst arbeitet man der Schwerlöslichkeit desselben wegen zweckmässig in alkoholischer Lösung. — Zur Herstellung von β-Dinaphtylamin werden 50 k β-Naphtylamin mit 3 hk Alkohol und 3 hk Natriumbisulfitlösung von 40° B. am Rückflusskühler in einem mit Rührwerk versehenen emaillirten Kessel 24 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten. Eine herausgenommene Probe lieferte beim Uebersättigen mit Natronlauge reichliche Mengen Ammoniak. Nach dem Erkalten entsteht ein weisser Krystallbrei. Die Krystalle werden von der Mutterlauge befreit und zur

Entfernung der anhaftenden anorganischen Salze mit heissem Wasser gewaschen. Etwa unverändert gebliebenes β-Naphtylamin wird durch Ausziehen mit heisser verdünnter Salzsäure entfernt. Nach dem Auskochen mit verdünntem Alkohol bleibt das β-Dinaphtylamin als weisse blätterige Krystallmasse zurück. Eine aus siedendem Benzol umkrystallisirte Probe lieferte sofort schmelzpunktreines β-Dinaphtylamin (F. P. 171°). — Die neuen Substanzen sollen zur Herstellung von Zwischenproducten für Farbstoffe und zu Farbstoffen selbst Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Harnstoffen der Naphtalinreihe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 116200) besteht darin, dass man Amidonaphtole und deren Derivate, bei denen sich Hydroxyl- und Amidogruppe nicht in Ortho- oder Peristellung zu einander befinden, bei Gegenwart einer Salzsäure bindenden Substanz mit Phosgen behandelt. — 23,9 k β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure werden in etwa 150 bis 200 *l* Wasser unter Zugabe einer Lösung von 24 k calcinirter Soda gelöst und unter stetigem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur Phosgen in schwachem Strome eingeleitet, bis eine mit verdünnter Salzsäure angesäuerte Probe keinen Niederschlag von unveränderter Amidonaphtolsulfosäure mehr gibt und keine Spur Nitrit mehr aufnimmt. Ist dies der Fall, so wird mit Salzsäure angesäuert und die Harnstoffsulfosäure, die dabei gelöst bleibt, durch Kochsalz ausgesalzen. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Die neue Verbindung ist im Gegensatz zum Ausgangsmaterial leicht löslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren, sie nimmt keinen Tropfen Nitrit auf und vereinigt sich in sodaalkalischer Lösung mit Diazoverbindungen glatt zu Azofarbstoffen. — 23,9 k Amidonaphtolmonosulfosäure G werden unter Zugabe von 24 k calcinirter Soda in etwa 2 hl Wasser gelöst und durch diese Lösung unter gutem Rühren ein langsamer Strom Phosgen bei gewöhnlicher Temperatur durchgeleitet. Die Reaction verläuft genau wie beim ersten Beispiel, sie ist beendet, wenn eine Probe beim Ansäuern keinen Niederschlag mehr gibt und kein Nitrit aufnimmt. Die Aufarbeitung der neuen Säure geschieht, wie oben angegeben, durch Ansäuern mit Salzsäure, Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen. Mit Diazoverbindungen gibt die neue Substanz in sodaalkalischer Lösung Farbstoffe, die sich von denen des Ausgangsmaterials ausser durch die Nüance durch eine bedeutend grössere Klarheit auszeichnen. — Es werden 23,9 k der α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure mit einer Lösung von 24 k calcinirter Soda und etwa 3,5 bis 4 hl Wasser in Lösung gebracht und im Uebrigen genau so verfahren, wie oben angegeben. Die Reaction ist beendet, wenn eine mit Salzsäure versetzte Probe kein Nitrit mehr aufnimmt. Es wird dann mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt und die Abscheidung des Harnstoffs durch Zugabe von Kochsalz vervollständigt. — 19,5 k salzsaures β_1-Amido-β_4-naphtol werden in etwa 2 hl Wasser gelöst und zu dieser Lösung 25 k Natronlauge von

34 Proc. zugegeben. Es tritt vorübergehend Fällung ein und dann wieder Lösung unter Bildung des Natronsalzes des β_1-Amido-β_4-naphtols. Es werden nun noch weitere 25 k 34proc. Natronlauge zugefügt und unter gutem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur Phosgen in langsamem Strome eingeleitet. Nach kurzer Zeit beginnt der gebildete Harnstoff sich abzuscheiden. Die Reaction ist beendet, wenn eine Probe, mit überschüssiger Salzsäure versetzt, kein Nitrit mehr aufnimmt. Es wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Die neue Verbindung ist sowohl in Wasser, wie in verdünnten kalten Säuren und Alkalien sehr schwer löslich, sie gibt in wässerig alkalischer Suspension mit Diazosulfanilsäure einen orangefarbenen Farbstoff, der im Gegensatz zu dem analogen Farbstoff aus β_1-Amido-β_4-naphtol selbst direct auf Baumwolle zieht. — Die neuen Verbindungen sollen zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Freie Hydroxylgruppen enthaltende Thioharnstoffe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 116201). Die Abänderung des durch Pat. 116200 geschützten Verfahrens besteht darin, dass man an Stelle von Phosgen Thiophosgen bei Gegenwart einer Salzsäure bindenden Substanz auf Amidonaphtole und deren Derivate, bei denen sich Hydroxyl- und Amidogruppe nicht in Ortho- oder Peristellung zu einander befinden, einwirken lässt. 23,9 k β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure werden unter Zusatz einer Lösung von 24 k calcinirter Soda mit etwa 1,5 bis 2 hl Wasser in Lösung gebracht. In diese Lösung lässt man unter gutem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur ganz allmählich Thiophosgen zufliessen, bis eine mit Salzsäure angesäuerte Probe kein Nitrit mehr aufnimmt und sich kein Niederschlag von unveränderter Amidonaphtolsulfosäure mehr abscheidet. Dieser Punkt ist nach Zugabe von etwa 11,5 bis 12 k Thiophosgen erreicht. Es wird nun die ganze Menge der Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und die Thioharnstoffsulfosäure mit Kochsalz ausgesalzen. Zu weiterer Reinigung wird die Substanz wieder in Wasser aufgenommen, von geringen Verunreinigungen abfiltrirt und aus dem Filtrat wiederum mit Kochsalz gefällt. Die reine Thiocarbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure krystallisirt aus kochsalzhaltigem Wasser in weissen Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich sind, sehr leicht in heissem. Sie nimmt in saurer Lösung kein Nitrit auf und gibt sowohl mit 1 wie mit 2 Mol. Diazoverbindungen direct ziehende Baumwollfarbstoffe, die sich vor den mit dem entsprechenden Harnstoff erhaltenen durch eine röthere bez. blauere Nüance auszeichnen. Der neuen Substanz kommt die Constitution:

SO_3H — [Naphthalinring] — NH — CS — NH — [Naphthalinring] — SO_3H
OH OH

zu. — In ganz derselben Weise erhält man bei Verwendung anderer Amidonaphtolderivate die entsprechenden Thioharnstoffe. — 19,5 k salzsaures β_1-Amido-β_4-naphtol werden unter Zusatz von etwa 2 hl Wasser und 35 bis 40 k Natronlauge von 34 Proc. zum Natronsalz gelöst und zu dieser Lösung unter gutem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur Thiophosgen ganz allmählich zufliessen gelassen. Der gebildete Thioharnstoff scheidet sich während der Operation zum grossen Theile aus. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass eine herausgenommene und mit überschüssiger Salzsäure versetzte Probe keine Diazoverbindung mehr liefert. Es wird nun mit Salzsäure angesäuert, abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Der erhaltene Thioharnstoff ist schwer löslich in Wasser, verdünnten Mineralsäuren, sowie kohlensauren Alkalien, in kalter verdünnter Natronlauge löst er sich auf. Mit Diazoverbindungen, wie z. B. Diazosulfanilsäure, vereinigt sich die neue Substanz in normaler Weise zu Farbstoffen, die im Gegensatz zu den entsprechenden Farbstoffen aus β_1-Amido-β_4-naphtol selbst direct auf Baumwolle ziehen. — Die neuen Verbindungen sollen zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet werden.

Zur Darstellung von o-Cyanzimmtsäure erhitzen dieselben Farbenfabriken (D.R.P.Nr. 116123) die Salze des Nitroso-β-naphtols auf höhere Temperatur. Trockenes Nitroso-β-naphtolnatrium wird mit der 5fachen Menge Sand oder Kieselguhr innig gemischt und die Masse schnell auf eine Temperatur von 250° erhitzt. Sobald die grüne Farbe der Mischung in grau übergegangen ist, kann die in kürzester Zeit erfolgende Umlagerung als beendet gelten. Durch Extrahiren der Masse mit Wasser und Abfiltriren des Verdünnungsmittels erhält man eine schwach bräunlich gefärbte Lösung des o-cyanzimmtsauren Natriums, aus der sich beim Ansäuern die in Wasser sehr schwer lösliche freie Säure in etwas gelblich gefärbten, krystallinischen Flocken abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Nitrobenzol lässt sich die in guter Ausbeute erhaltene Säure in farblosen Nadeln gewinnen.

Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten des α-Amidoanthrachinons und der sich von diesem ableitenden Alphylidoanthrachinone derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 115048) besteht darin, dass man an Stelle der Diamidoanthrachinone das α-Amidoanthrachinon und dessen Alphylderivate mit Halogenen behandelt. 10 k α-Amidoanthrachinon werden in geeigneten Gefässen flach ausgebreitet und der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt. Sobald das Product durch und durch eine einheitliche, lehmgelbe Farbe angenommen hat, wäscht man dasselbe mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung und trocknet. Das so erhaltene Bromid ist ein granatrothes Pulver und krystallisirt aus Eisessig in ziegelrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 222°. In organischen Lösungsmitteln ist es im Allgemeinen schwer löslich; leicht löst es sich nur in Nitrobenzol, Anilin und Pyridin mit rothgelber Farbe. Die gelbe Farbe der Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch Zusatz von Borsäure nicht verändert. — 10 k α-p-

Toluidoanthrachinon (leicht erhältlich durch Kochen von α-Nitroanthrachinon mit p-Toluidin) werden in 200 k Eisessig heiss gelöst und nach dem Abkühlen auf 50° eine Lösung von 14 k Brom in 50 k Eisessig eingetragen. Die Reaction tritt sofort ein und macht sich in einer wesentlichen Steigerung der Temperatur bemerkbar. Die ursprünglich blaurothe Lösung wird bräunlichgelb und scheidet das Bromirungsproduct in gelbrothen Kryställchen an der Gefässwandung ab. Durch Einspritzen von Wasser und Abkühlung wird der noch gelöste Rest gewonnen. — In ganz analoger Weise reagirt Brom mit den anderen Alphylderivaten des α-Amidoanthrachinons unter Bildung von Producten, die dem Bromid des p-Toluidoanthrachinons sehr ähnlich sind. Chlor wirkt auf α-Amidoanthrachinon und dessen Alphylderivate in ganz ähnlicher Weise wie Brom. — Die Darstellung der Chlorderivate des α-Amidoanthrachinons und seiner Alphylsubstitutionsproducte wird im Folgenden erläutert. — 10 k α-Amidoanthrachinon werden in 60 k Nitrobenzol suspendirt und so lange mit einem trockenen Chlorstrom behandelt, bis eine Gewichtszunahme von etwa 3 k eingetreten ist. Die Einwirkung des Chlors erfolgt unter bedeutender Wärmeentbindung, weshalb man zu Anfang von aussen kühlen muss, um Nebenreactionen zu vermeiden. Es entsteht zunächst eine gelbrothe Lösung, aus der sich das Product gegen Ende der Reaction in krystallinischer Form abscheidet. — 10 k α-Anilidoanthrachinon werden in feinstvertheilter Form in 2 hl verdünnter Salzsäure suspendirt und eine Lösung von 4 k Natriumchlorat in 10 *l* Wasser in dünnem Strahle zugegeben. Man rührt nun die dünne Paste so lange, bis fast alles Chlor in Reaction getreten ist, und saugt das braune Chlorirungsproduct ab. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder Epichlorhydrin erhält man dasselbe in reiner Form. — α-Anilidoanthrachinonchlorid löst sich wenig in Alkohol, Aether und Benzol, reichlicher in Chloroform, ziemlich leicht in warmem Pyridin, Nitrobenzol und Anilin. Die Farbe der Lösungen ist gelbroth. Conc. Schwefelsäure nimmt das Product mit bräunlichgelber Farbe auf.

Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen der Anthracenreihe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 108 578) besteht darin, dass man gemäss dem Verfahren des Pat. 89 027 Diamidoanthrarufindisulfosäure und Diamidochrysazindisulfosäure bez. die Dinitroverbindungen, aus denen die ersteren entstehen, mit Reductionsmitteln behandelt. Man löst z. B. 10 k Diamidoanthrarufindisulfosäure in 10 hl heissen Wassers und 50 k Eisessig und fügt unter kräftigem Umrühren 10 k Zinkstaub hinzu. Die Reduction ist beendet, wenn die Lösung schön gelbroth geworden ist, was nach einigen Stunden der Fall ist. Man filtrirt nun vom unverbrauchten Zinkstaub ab und salzt die Leukoverbindung mit Kochsalz aus. Das so erhaltene Product löst sich in Wasser mit rother Farbe und krystallisirt aus der heissen Lösung in violettrothen mikroskopischen Nädelchen. In Schwefelsäure löst es sich gelb ohne charakteristisches Spectrum, mit Borsäure tritt kein merklicher Farbenumschlag ein. Besonders charakteristisch ist

das Verhalten gegen Natronlauge. Es löst sich in derselben mit rother Farbe, die beim Zutritt der Luft sehr schnell in Reinblau übergeht unter Bildung von Diamidoanthrarufinmonosulfosäure. Die letztere löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, wenig in heissem, leicht in sehr verdünnten Alkalien. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb, Borsäure verursacht intensive Blaufärbung der letzteren Lösung. Dieselbe zeigt ein scharfes Spectrum, bestehend aus zwei Bändern im Roth und Gelb. In organischen Lösungsmitteln ist die Diamidoanthrarufinmonosulfosäure sehr schwer löslich. Sie ist identisch mit der Diamidoanthrarufinmonosulfosäure. Besonders durch die leichte Ueberführbarkeit in die Diamidoanthrarufinsulfosäure unterscheidet sich die Leukoverbindung I von der Leukoverbindung II. Durch energischere Reduction der Leukoverbindung I oder der Diamidoanthrarufindisulfosäure bez. der Dinitroanthrarufindisulfosäure gelangt man zur Leukoverbindung II. — 20 k Dinitroanthrarufindisulfosäure werden in 200 k Salzsäure von 15° B. suspendirt und mit 100 k Zinnchlorür, gelöst in 200 k Salzsäure, versetzt. Man erwärmt nun auf 90 bis 100°, bis eine in Wasser gegossene Probe sich nicht mehr blau, sondern rein gelb löst. Man fügt nun das gleiche Volumen kalten Wassers hinzu und filtrirt ab. Der Niederschlag besteht aus der Leukoverbindung II, welche sich in gelben Nadeln abgeschieden hat. Dieselben sind sehr schwer löslich in kaltem Wasser, im Gegensatz zur Leukoverbindung I, welche leicht löslich ist. Die Leukoverbindung II löst sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe, die durch Zusatz von Borsäure kaum verändert wird. Die Lösung in Wasser ist gelb, in Natronlauge roth, bei Zutritt der Luft geht die Farbe langsam in Blau über, unter Bildung von Diamidoanthrarufinmonosulfosäure. — Wendet man das im ersten Beispiel beschriebene Verfahren auf Diamido- bez. Dinitrochrysazindisulfosäure an, so gelangt man zu der Leukoverbindung I der Dyamidochrysazinmonosulfosäure. Dieselbe ist leichter löslich wie das entsprechende Anthrarufinderivat, sie wird am besten durch Chlorkalium ausgesalzen und fällt hierbei in gelben Täfelchen aus. Ihre Lösung in Schwefelsäure ist gelb und wird durch Zusatz von Borsäure kaum verändert. In Natronlauge löst sie sich mit rother Farbe, die bei Zutritt der Luft sehr schnell in Blau umschlägt unter Bildung der Diamidochrysazinmonosulfosäure. Die letztere löst sich mässig in Wasser, leicht in verdünnten Alkalien. Das Natronsalz fällt auf Zusatz von Kochsalz oder überschüssigem Alkali quantitativ aus. Die gelbe Lösung in Schwefelsäure wird auf Zusatz von Borsäure schön blau. Auf ungebeizter Wolle, wie auch auf Chrombeize gibt die Diamidochrysazinmonosulfosäure schöne blaue Töne. In gleicher Weise, wie im 2. Beispiel beschrieben, gelangt man auch zu der Leukoverbindung II der Diamidochrysazinmonosulfosäure. Dieselbe ist ebenfalls bedeutend langsamer oxydirbar als die entsprechende Leukoverbindung I. Sie unterscheidet sich in ihren Eigenschaften sehr wenig von der entsprechenden Anthrarufinverbindung und geht bei der Oxydation langsam in die Diamidochrysazinmonosulfosäure über.

Verfahren zur Darstellung von Chinonimiden der Anthracenreihe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 113724) besteht darin, dass man Dinitroanthrarufin- bez. Dinitrochrysazindisulfosäure gemäss dem Verfahren des Pat. 108362 mit Schwefelsesquioxyd bez. Lösungen von Schwefel in rauchender Schwefelsäure reducirt und die so erhaltene Schmelze entweder mit Schwefelsäure von 70 bis 95proc. H_2SO_4-Gehalt vermischt oder die Schmelze längere Zeit sich selbst überlässt. Es werden z. B. 25 k Dinitroanthrarufindisulfosäure in eine Lösung von 5 bis 6 k Schwefel in 500 k 20proc. Oleum eingetragen. Die Nitroverbindung geht allmählich unter mässiger Erwärmung und Blaufärbung der Schmelze in Lösung. Durch etwa $^1/_2$stündiges Erwärmen auf 50 bis 60° wird die Reaction vollendet. Diese Schmelze enthält das Zwischenproduct. Um die Chinonimidverbindung daraus zu gewinnen, setzt man unter starker Kühlung 300 k Schwefelsäure von 60° B. zu. Nach etwa 12stündigem Stehen hat sich dann das Chinonimid zum grössten Theile in Form blauer, glänzender Nadeln ausgeschieden, welche über Asbest oder dgl. abfiltrirt werden können. — Es vollzieht sich der Uebergang in das Chinonimid auch schon bei längerem Stehen der Schmelze in der Kälte, rascher beim Erwärmen auf 80 bis 90°. Auch hier scheidet sich nach mehrstündigem Stehen das Chinonimid in krystallisirter Form aus. Das Product löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe. Die violettblaue Lösung in kaltem Wasser ist sehr wenig beständig. In Alkohol, Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln ist das Chinonimid nicht löslich. Aus der Dinitrochrysazindisulfosäure erhält man ein ganz analoges Chinonimid, welches ein dunkles Pulver darstellt, das in concentrirter Schwefelsäure eine missfarbige Lösung gibt, die auf Zusatz von Borsäure kaum verändert wird. Dasselbe geht durch Reduction in Diamidochrysazindisulfosäure über, durch Einwirkung von Wasser in eine Disulfosäure des 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinons von folgender Constitution:

```
          OH          OH
HO3S      |    CO            SO3H
     \  /  \  /    \  /  \  /
      |     |       |     |
      |     |       |     |
       \  /  \    /  \  /
        |      CO      |
       OH             OH.
```

Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Chinonimide eignen sich wegen ihrer leichten Isolirbarkeit in reinem Zustande ganz vorzüglich zur Darstellung der entsprechenden Diamidodioxyanthrachinondisulfosäuren in reiner Form.

Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 116746 entstehen dieselben Chinonimide, wenn man auf die entsprechenden Hydroxylaminverbindungen, welche z. B. durch partielle Reduction der Nitrosulfosäuren

erhalten werden (s. Pat. 100 137), wasserentziehende Mittel, z. B. concentrirte oder rauchende Schwefelsäure, einwirken lässt.

```
            NHOH                          NH
     CO      |                    CO      |
       \   /   \                    \   /   \
         |       |    —H₂O  =         |       |
       /   \   /   \                /   \   /   \
     CO      |      SO₃H          CO     ||      SO₃H
            OH                            O
```

10 k des Kaliumsalzes der Dihydroxylaminanthrarufindisulfosäure werden z. B. mit 100 k Oleum von 20 Proc. Anhydridgehalt auf 60 bis 70° erwärmt, bis die Schmelze die rein grünblaue Färbung der Lösung des Chinonimides angenommen hat und eine Probe, in mit Bisulfit versetztes Wasser gegossen, die Bildung von Diamidoanthrarufindisulfosäure zeigt. Beim Abkühlen und Stehenlassen scheidet sich das Chinonimid in krystallisirter Form aus. — Ganz analog verläuft die Reaction, wenn man die im Beispiel verwendete Dihydroxylaminanthrarufindisulfosäure durch das entsprechende Chrysazinderivat ersetzt.

Die Darstellung von Dioxynaphtochinolin aus der durch Sulfuriren der $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtochinolinsulfosäure darstellbaren Naphtochinolindisulfosäure geschieht nach *Ch. Rudolph* (D. R. P. Nr. 110175) durch Erhitzen mit hochprocentiger Natronlauge auf 200 bis 220°. — Es werden 20 k naphtochinolindisulfosaures Natrium mit 50 k Aetznatron und 12 k Wasser 3 bis 4 Stunden im Druckkessel auf 200 bis 220° erhitzt. Die fertige Schmelze wird in Wasser gegossen und mit Salzsäure übersättigt. Das nach dem Erkalten der Masse ausgeschiedene salzsaure Dioxynaphtochinolin wird abfiltrirt und nach dem Umkrystallisiren aus Wasser mit Soda in die freie Base übergeführt. Das *Dioxynaphtochinolin* krystallisirt aus wässerigem Alkohol in langen glänzenden Nadeln, die bei ungefähr 290 bis 295° schmelzen. Das Dioxynaphtochinolin soll zur Darstellung von Farbstoffen und *pharmaceutischen* Präparaten benutzt werden.

Verfahren zur Darstellung von neuen Pentaoxyanthrachinondisulfosäuren der *Farbwerke* vorm. *Meister Lucius & Brüning* (D. R. P. Nr. 111 919) besteht darin, dass man gemäss dem Verfahren des Pat. 69 934 die im Pat. 104 244 beschriebenen isomeren Tetraoxyanthrachinondisulfosäuren, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit der für die Einführung einer Hydroxylgruppe berechneten Menge eines Oxydationsmittels, wie Braunstein oder Salpetersäure behandelt. — Tetraoxyanthrachinondisulfosäure aus Anthraflavinsäure wird in Form des sauren Kaliumsalzes in der 10- bis 20fachen Gewichtsmenge Schwefelsäure von 66° B. gelöst und in die gut gekühlte Lösung etwas mehr als die einem Molecül entsprechende Menge fein gepulverter Braunstein langsam eingerührt. Nach kurzer Zeit beginnt die Reaction, indem sich die Schmelze rein und intensiv blau färbt. Zur Vollendung der Reaction rührt man die Masse einige Stunden unter Kühlung und dann

12 bis 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gut durch, giesst sie dann in eine genügende Menge Wasser und kocht, nachdem man etwas Bisulfitlösung zugesetzt hat, auf. Aus der filtrirten rein rothen Lösung wird durch Chlorkalium das saure Kaliumsalz der Pentaoxyanthrachinondisulfosäure abgeschieden, das man durch Umkrystallisiren event. nochmals reinigen kann. — Mit dem gleichen Erfolge kann man als Oxydationsmittel Salpetersäure anwenden, indem man zur concentrirten schwefelsauren Lösung der Tetraoxyanthrachinondisulfosäure 1 Mol. Salpetersäure entweder in Form von Mischsäure oder in Form von Salpeter unter denselben Bedingungen wie oben beschrieben gibt. Der Verlauf der Reaction ist der gleiche. — Das Product löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem mit rother Farbe, die durch Zusatz von Ammoniak und Soda intensiver roth, durch Zusatz von fixem Alkali rothviolett wird. Ein Ueberschuss von Alkali fällt die Sulfosäure in rothen Flocken aus. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Sulfosäure mit rothvioletter Farbe. Die Lösung zeigt rothe Fluorescenz. — Die Pentaoxyanthrachinondisulfosäure färbt Wolle in saurem Bade roth. Die saure Färbung gibt nachträglich mit Fluorchrom nüancirt ein reines walkechtes Blau. — Unter genau gleichen Bedingungen kann die Tetraoxyanthrachinondisulfosäure aus Isoanthraflavinsäure durch dieselben Oxydationsmittel in eine der oben beschriebenen isomere Pentaoxyanthrachinondisulfosäure übergeführt werden. Ihre Darstellung erfolgt nach den im ersten Beispiel gegebenen Versuchsbedingungen. Zur Isolirung wird auch hier die violette Schmelze in Wasser gegeben, aufgekocht, mit Chlorkalium ausgesalzen und das Product zur Reinigung aus seiner wässerigen Lösung durch Ueberschuss von fixem Alkali gefällt und wieder in das saure Kaliumsalz verwandelt. — Das reine Product ist ein rothes krystallinisches Pulver, das sich leicht in heissem Wasser mit rother Farbe löst, die durch Zusatz von Alkali in Violett umschlägt. Ueberschuss von Alkali fällt aus der wässerigen Lösung das Alkalisalz in violettblauen krystallinischen Flocken. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Sulfosäure mit rother Farbe auf. Die concentrirte Lösung zeigt rothe Fluorescenz. — Die rothe Ausfärbung der neuen Pentaoxyanthrachinondisulfosäure auf Wolle in saurem Bade gibt bei nachträglicher Behandlung mit Fluorchrom ein walk- und lichtechtes Blau, welches aber in seiner Nüance etwas rothstichiger ist, als das aus der Pentaoxyanthrachinondisulfosäure aus Anthraflavinsäure erhaltene.

Zur Herstellung von Derivaten des Dinitroanthrachinons wird nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 113 676) Dinitroanthrachinon mit Nitrosylsulfat und Monohydrat bis gegen 180° erhitzt. 1 k 1.8-Dinitroanthrachinon wird mit 2 k Nitrosylsulfat gemengt und 15 k Monohydrat zugegeben. Sodann erhitzt man auf etwa 170°, bis eine Probe in Schwefelsäure von 66° B. klar löslich ist. Die erkaltete Reactionsmasse wird auf Eis gegossen und mit Wasser gewaschen. Man erhält so ein braungelbes Pulver, welches bei 240° unter Zersetzung schmilzt. In Alkohol und Aether ist es schwer löslich,

in Wasser unlöslich, in Schwefelsäure, Aceton löst es sich gelbroth. Von heisser Natronlauge oder Sodalösung wird es mit violetter Farbe gelöst. Mit Reductionsmitteln behandelt, entsteht eine in Alkalien und Säuren lösliche Verbindung. — Aus 1.5-Dinitroanthrachinon erhält man bei gleichem Verfahren ein braungelbes Pulver, das bei etwa 300° schmilzt. Es ist ebenfalls in Alkohol und Aether schwer, in Wasser nicht löslich. Schwefelsäure, Aceton und Nitrobenzol lösen die Verbindung mit gelbrother Farbe. Heisse Natronlauge oder Sodalösung nimmt die Verbindung mit violettrother Farbe auf.

Verfahren zur Darstellung von Dinitroanthraflavinsäure derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 112179) besteht darin, dass Anthraflavinsäure nach dem Auflösen in concentrirter oder rauchender Schwefelsäure mit 2 Mol. Salpetersäure nitrirt wird. 24 k Anthraflavinsäure werden in der 10fachen Menge 10proc. Oleum gelöst, und unter Kühlung 20,2 k Kalisalpeter eingerührt. Schon während dieser Operation scheidet sich die entstehende Verbindung theilweise krystallinisch ab. Man führt die Reaction durch Erwärmen auf 50° zu Ende und isolirt die Dinitroverbindung durch Eingiessen der Masse in Eiswasser und Neutralwaschen des abfiltrirten Productes; durch Lösen in essigsaurem Natron und Ausfällen mit Säure wird die Verbindung rein erhalten. — 24 k Anthraflavinsäure werden in 800 k 66° Schwefelsäure gelöst und 12,6 k (2 Mol.) Salpetersäure als solche oder in Form von Nitrirsäure langsam zufliessen gelassen. Nach 12stündigem Stehen giesst man in Wasser, filtrirt die gebildete Verbindung ab und reinigt durch Behandlung mit Kalkwasser und Ausfällen der Kalksalzlösung mit Säuren. — Dinitroanthraflavinsäure löst sich in Natronlauge, Soda, essigsaurem Natron, Kalk- und Barytwasser leicht mit orangerother Farbe. In Wasser, Eisessig und Benzol ist das Product schwer löslich, leicht aber in Alkohol, aus dem es in gelben, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, welche erst oberhalb 300° schmelzen. Die Verbindung lässt sich nach den üblichen Methoden zu einer Diamidoverbindung reduciren. Die so erhältliche Diamidoanthraflavinsäure färbt Wolle in saurem Bade und auf Vorbeize roth. Die Färbung wird durch nachträgliche Behandlung mit Bichromat in ein werthvolles waschechtes Rothbraun übergeführt.

Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 112 778) besteht darin, dass man α_1-Amido-α_4-chlornaphtalin-α_3-monosulfosäure mit Aetzalkalien verschmilzt. 1 Th. α_1-Amido-α_4-chlornaphtalin-α_3-sulfosäure, 1,2 Th. Aetznatron und 1,2 Th. Wasser werden auf 190 bis 195° in einer Bombe erhitzt, bis eine Probe die Anwesenheit von Chlornaphtylaminsulfosäure nicht mehr erkennen lässt. Um diese Probe auszuführen, wird ein kleiner Theil der Schmelze mit verdünnter Salzsäure übersättigt, die gefällte Sulfosäure mit Wasser angeschlemmt und mit einem Ueberschusse von Diazosulfanilsäure versetzt. Nachdem die Bildung des Monoazofarbstoffes vollendet ist, setzt man

reichlich Natriumacetat hinzu und lässt einige Minuten stehen. Nach dieser Zeit muss noch Diazosulfanilsäure in kleiner Menge vorhanden sein; hierauf übersättigt man mit verdünnter Natronlauge und prüft (mittels der Papierprobe) auf Anwesenheit des Monoazofarbstoffes der Chlornaphtylaminsulfosäure, welcher sich durch einen rothen Auslauf neben dem blauen Disazofarbstoffe der Amidonaphtolsulfosäure zu erkennen gibt. Ist keine Chlornaphtylaminsulfosäure mehr vorhanden, so wird die Schmelze mit verdünnter Mineralsäure übersättigt und die ausgeschiedene Amidonaphtolmonosulfosäure in üblicher Weise abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus Natriumacetatlösung kann dieselbe gereinigt werden.

Zur Darstellung von Oxyanthrachinonsulfosäuren wird nach Angabe derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 108459) Amidoanthrachinon in rauchender Schwefelsäure gelöst, mit festem Natriumnitrit behandelt, und auf 100 bis 130° erwärmt. 10 k 1.4'-Diamidoanthrachinon werden in 100 k rauchender Schwefelsäure von 20 bis 40 Proc. SO_3-Gehalt gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 k festem Natriumnitrit versetzt. Durch darauffolgendes Erhitzen auf 100 bis 130°, Eingiessen der Schmelze in Wasser und Aussalzen wird die Anthrarufinsulfosäure gewonnen. Diese ist in Wasser mit braungelber, in Natronlauge mit schön rother Farbe löslich, in Alkohol ist sie unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit röthlich gelber Farbe, die auf Zusatz von Borsäure prachtvoll carmoisinroth wird und eine starke rothgelbe Fluorescenz annimmt. Die Anthrarufinsulfosäure färbt ungebeizte Wolle in gelben Tönen an; sie ist ein wichtiges Ausgangsmaterial zur Darstellung von Farbstoffen. — Genau in der gleichen Weise verfährt man bei Anwendung anderer Amidokörper. Zu diesem Zweck versetzt man 1.4'-Diamidoanthrachinon durch die gleiche Gewichtsmenge der anderen Diamidoanthrachinone. So liefert z. B. 1.3-Diamidoanthrachinon die entsprechende Xanthopurpurinsulfosäure, 1.1'-Diamidoanthrachinon die entsprechende Chrysazinsulfosäure u. s. w. Die Concentration der rauchenden Schwefelsäure kann in weiten Grenzen schwanken, ohne das Endresultat wesentlich zu beeinflussen. Es werden z. B. 10 k Monoamidoanthrachinon in 100 k rauchender Schwefelsäure von 20 bis 40 Proc. SO_3-Gehalt gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 7,5 k festem Natriumnitrit versetzt. Nach dem Erhitzen auf 100 bis 130° wird die Schmelze in der beschriebenen Weise weiter verarbeitet.

Zur Darstellung von Nitroderivaten der Dialphyldiamidoanthrachinone werden nach Angabe derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 111866) die letzteren mit Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure oder analog wirkenden Nitrirungsgemischen behandelt. 10 Th. 1.4'-Dianilidoanthrachinon werden unter Kühlung in 50 Th. Salpeterschwefelsäure von 85 Proc. HNO_3-Gehalt eingetragen; das Reactionsgemisch wird unter gutem Rühren 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gehalten und hierauf in Eiswasser gegossen; der Nieder-

schlag wird abfiltrirt und süss gewaschen. — 10 Th. 1.1'-Di-p-toluidoanthrachinon werden bei gewöhnlicher Temperatur in 140 Th. Salpetersäure von 40° B. eingetragen. Es wird hierbei zweckmässig die Temperatur durch Kühlung auf etwa 10° gehalten und zugleich gut gerührt. Nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird mit Eiswasser verdünnt und dann der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt, süss gewaschen und getrocknet.

Zur Darstellung von Halogenderivaten der Dialphyldiamidoanthrachinone werden von derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 113 292) die nach Maassgabe des Pat. 108 274 erhaltenen Sulfosäuren in Lösung der Einwirkung von Halogenen ausgesetzt. 50 k 1.4'-Dianilidoanthrachinonsulfosäure, erhalten nach Maassgabe des 1. Beispiels des Pat. 108 274, werden in 1500 k Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und unter gutem Rühren mit 150 k Brom versetzt. Nach kurzer Zeit trübt sich die anfangs klare rothe Lösung und das Bromderivat scheidet sich als rother Niederschlag ab. Nach etwa 12 Stunden ist die Abscheidung beendet; das entstandene Brom-1.4'-Dianilidoanthrachinon wird alsdann von der fast entfärbten Lösung durch Filtriren getrennt, gewaschen und getrocknet. Es bildet ein rothes Pulver, welches sich in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol leichter, in kaltem Eisessig ziemlich leicht, in Benzol leicht mit gelbrother Farbe löst. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist schmutzig violett. — An Stelle von Brom können auch die anderen Halogene Anwendung finden, ebenso kann das 1.4'-Dianilidoanthrachinon durch andere Dialphylidoanthrachinone ersetzt werden. Ferner ist es nicht erforderlich, die Sulfosäuren vorher zu isoliren, sondern man kann die Lösungen derselben, welche entstehen, wenn man das nach dem Verfahren der Patentschrift 108 274 durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder Oleum auf Dialphylidoanthrachinone resultirende Reactionsgemisch auf Eis giesst, direct der Behandlung mit Halogen unterwerfen. — 50 k 1.4'-Dianilidoanthrachinon werden nach Maassgabe des Pat. 108 274 in 500 k Oleum von 25 Proc. Anhydridgehalt bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen und etwa 10 Stunden auf 30 bis 40° erwärmt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in 2500 k Eiswasser gegossen und bei gewöhnlicher Temperatur unter gutem Rühren mit 150 k Brom versetzt. Auch hier scheidet sich nach kurzer Zeit das Bromderivat als brauner Niederschlag ab; es wird abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Es zeigt ähnliche Eigenschaften wie das nach Beispiel I erhaltene Product. Das trockene Pulver ist braun gefärbt, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol; von Eisessig und Benzol wird es schon in der Kälte leicht mit kirschrother Farbe aufgenommen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist bräunlich. — 50 k 1.4'-Di-p-toluidoanthrachinon werden in 500 k Schwefelsäure von 66° B. eingetragen und so lange auf 80 bis 100° erhitzt, bis vollständige Wasserlöslichkeit erreicht ist. Die erkaltete Sulfirungsschmelze wird alsdann auf 1700 k Eis gegossen, wodurch die Sulfosäure zum Theil

ausfällt. In diese Suspension wird nun ein Chlorstrom eingeleitet, und zwar so lange, bis eine Probe des in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlages sich beim Auswaschen mit Wasser nicht mehr löst. Das Product wird abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. — 50 k 1 . 4′-Dianilidoanthrachinon werden in 500 k Oleum von 25 Proc. Anhydridgehalt bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen und etwa 10 Stunden bei 30 bis 40° gehalten. Alsdann wird die Schmelze auf 2500 k Eis gegossen und die entstandene Lösung so lange mit Chlor behandelt, bis eine Probe des entstehenden ziegelrothen Niederschlages in Wasser unlöslich geworden ist. Die Flüssigkeit wird alsdann filtrirt, der Rückstand gut ausgewaschen und getrocknet.

Halogensubstituirte Diamidoanthrachinone erhält dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 114 840) durch Behandeln der Sulfosäuren mit Halogen. Es werden z. B. 10 k 1 . 5-Diamidoanthrachinondisulfosäure in 100 *l* Wasser gelöst und mit 30 k Brom bei gewöhnlicher Temperatur versetzt und 24 Stunden gerührt. Dabei scheidet sich das Bromderivat als rothes Pulver ab; dasselbe wird abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. — Das Product scheint ein Gemisch verschieden hoch-bromirter Diamidoanthrachinone zu sein. In kochendem Nitrobenzol löst es sich fast vollständig und krystallisirt zum Theil beim Erkalten in feinen braunen Nädelchen aus, welche bei 300° noch nicht schmelzen; sie lösen sich schwer in kaltem Alkohol, Eisessig, Benzol und Nitrobenzol, etwas leichter in der Wärme, besonders in letztgenanntem Lösungsmittel. — Oder 10 k 1 . 8-Diamidoanthrachinon werden gemischt mit 10 k trockener Borsäure und in 400 k Oleum von 20 Proc. Anhydridgehalt eingetragen. Diese Mischung wird so lange auf etwa 115° erwärmt, bis vollständige Wasserlöslichkeit eingetreten ist. Alsdann wird die abgekühlte Schmelze in Eiswasser gegossen und mit 30 k Brom unter stetem Umrühren versetzt. Nach 24stündigem Stehen hat sich das Bromderivat abgeschieden; es wird abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Ein analoges Product erhält man, wenn man an Stelle des 1 . 8-Diamidoanthrachinons das isomere 1 . 3-Diamidoanthrachinon anwendet. — Oder 15 k 1 . 5-Diamidoanthrachinondisulfosäure werden in 250 k conc. Salzsäure gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit 10 k Kaliumchlorat versetzt; nach beendigtem Eintragen wird unter gutem Rühren die Temperatur langsam gesteigert und schliesslich wird längere Zeit auf Wasserbadtemperatur gehalten oder zum Sieden erhitzt. Das gebildete Chlorderivat scheidet sich als Harz ab; es wird nach dem Erkalten pulverisirt und mit heissem Wasser so lange gewaschen, als das Waschwasser noch gefärbt ist. Der Rückstand stellt das Chlordiamidoanthrachinon in roher Form dar. Die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Halogenproducte sind sämmtlich in Wasser unlöslich.

Verfahren zur Darstellung von Halogensubstitutionsproducten der Monoamidoanthrachinonsulfosäuren derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 114 262) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die letzteren mit Chlor oder Brom oder halogenentwickelnden

Mitteln behandelt. 50 Th. α-amidoanthrachinonmonosulfosaures Natron [1]) werden in 2000 Th. warmem Wasser gelöst, bei 70 bis 80° mit 110 Th. Brom versetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Brom in Reaction getreten ist. Die bräunliche Lösung wird entweder noch warm oder nach dem Erkalten mit Kochsalz gefällt, wodurch die Brom-α-amidoanthrachinonsulfosäure als mehr oder weniger helles rothes Pulver abgeschieden wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. Das Reactionsproduct ist in Wasser leicht löslich mit gelbrother Farbe, welche durch Natronlauge nicht verändert wird; wenig löslich in Alkohol mit röthlich gelber Farbe, unlöslich in Benzol; gibt mit Schwefelsäure 66° B. eine röthlich gelbe Lösung. — Wird an Stelle der α-Amidoanthrachinonmonosulfosäure die β-Verbindung verwendet und im Uebrigen genau wie oben verfahren, so erhält man als Reactionsproduct ein zinnoberrothes Pulver, welches hinsichtlich seiner Löslichkeit in Wasser, Alkohol u. s. w. dem oben beschriebenen äusserst ähnlich ist. — 50 Th. β-amidoanthrachinonsulfosaures Natron werden in 5000 Th. warmem Wasser gelöst, worauf man die Lösung nach dem Erkalten mit Chlor sättigt. Die anfangs bordeauxrothe Farbe der Lösung geht dabei allmählich in hellroth und gelbroth über. Man versetzt mit Kochsalz, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit Kochsalzlösung und trocknet. Das so erhaltene Chlorsubstitutionsproduct bildet ein braunrothes Pulver, welches in Wasser mit Orangefarbe leicht löslich ist; die Farbe wird durch Natronlauge kaum verändert. Das Product ist wenig löslich in Alkohol mit Orangefarbe; unlöslich in Benzol; gibt mit Schwefelsäure von 66° B. eine gelbe Lösung. — Oder 5 Th. α-amidoanthrachinonmonosulfosaures Natron werden in 125 Th. concentrirte Salzsäure eingetragen und unter gutem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur mit $2^1/_2$ Th. chlorsaurem Kali versetzt. Nach etwa 12stündigem Stehen wird mit Wasser verdünnt, die rothe Lösung mit Kochsalz gefällt und das ausgeschiedene Chlorid abfiltrirt. Es bildet in trockenem Zustand ein rothbraunes, in Wasser mit kirschrother Farbe lösliches Pulver; Natronlauge bewirkt in der wässerigen Lösung eine kirschrothe Fällung; in Alkohol ist das Product mit orangegelber Farbe wenig löslich, in Benzol ist es unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure gibt eine gelbe Lösung.

Die Darstellung von Nitro-$\beta_1\beta_2$-amidonaphtol-β_3-sulfosäure geschieht nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 110369) durch Nitriren von $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure in Lösung von concentrirter Schwefelsäure bei etwa 0 bis 5°. — 27,5 k trockene gepulverte $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure werden in 275 k Schwefelsäure 66° B. bei einer Temperatur von etwa 5° eingetragen. Zu der Lösung gibt

1) Unter α- und β-Amidoanthrachinonmonosulfosäure sind die aus den von Claus (Ber. deutsch. 15, 1514) mit α und β bezeichneten Mononitroanthrachinonmonosulfosäuren, z. B. mit Schwefelnatrium erhaltenen Reductionsproducte zu verstehen.

man allmählich 10,1 k gepulverten Kalisalpeter und kühlt dabei so, dass die Temperatur sich zwischen 0 und 5° hält. Man lässt die Nitrirung einige Stunden rühren und dann auf zerkleinertes Eis laufen, wobei sich die Nitroamidonaphtolsulfosäure grösstentheils ausscheidet.

Verfahren zur Darstellung von intramolecularen Umlagerungsproducten der $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 113063) besteht darin, dass man diese Säure entweder in verdünnter wässerigen Lösung mit verdünnter Natronlauge bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur behandelt und nach dem Verschwinden der Dinitrosäure in dem Reactionsgemische aus diesem durch Ansäuern und Aussalzen die α_1-Nitroso-α_4-nitro-α_2-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in Form ihrer Salze isolirt, oder in concentrirter wässeriger Lösung mit concentrirter Natronlauge bei gewöhnlicher oder mässig erhöhter Temperatur behandelt und nach dem Verschwinden der Dinitrosäure in dem Reactionsgemische entweder durch directes Einleiten von CO_2 oder nach vorgängigem Abstumpfen des freien Alkalis die $\alpha_1\alpha_4$-Dinitroso-dioxy-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in Form ihres Trinatriumsalzes isolirt. — Es werden z. B. zur Darstellung der α_1-Nitroso-α_4-nitro-α_2-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure 80 k $\alpha_1\alpha_4$-dinitro-$\beta_2\beta_3$-disulfosaures Natrium in 20 hl Wasser heiss gelöst und die Lösung alsdann auf 40 hl verdünnt. Nach dem Erkalten werden 160 k Natronlauge von 40° B. eingerührt. Die fortschreitende Umwandlung der Dinitrosäure kann man daran erkennen, dass man eine Probe der gelben Lösung mit wenig Chlorkalium versetzt, wobei lediglich unveränderte Dinitrosäure gefällt wird, die neue Säure jedoch als leicht lösliches Salz in Lösung bleibt. Im ersten Stadium der Umlagerung erhält man auf diese Weise eine reichliche Fällung von unveränderter Dinitrosäure; im weiteren Verlaufe vermindert sich diese Fällung immer mehr und verschwindet schliesslich gänzlich. Eine Probe bleibt alsdann auf Zusatz von wenig Chlorkalium völlig klar und scheidet beim Sättigen mit Chlorkalium das oben erwähnte grüne, in Wasser äusserst leicht lösliche basische Kaliumsalz der Nitrosonitrosäure ab. Ist dieser Punkt erreicht, was gewöhnlich nach 3 bis 4 Tagen der Fall ist, so wird das Reactionsgemisch mit 160 k Salzsäure angesäuert und mit Kochsalz oder Chlorkalium ausgesalzen, das abgeschiedene Dinatrium- oder Dikaliumsalz der α_1-Nitroso-α_4-nitro-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure filtrirt, abgepresst und getrocknet. — Zur Darstellung eines Gemisches der α_1-Nitroso-α_4-nitro-α_2-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit der $\alpha_1\alpha_4$-Dinitrosodioxy-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und Trennung beider Säuren von einander werden 100 k $\alpha_1\alpha_4$-dinitro-$\beta_2\beta_3$-disulfosaures Natrium in 16 hl Wasser heiss gelöst, die Lösung rasch abgekühlt und mit 200 k Natronlauge von 40° B. versetzt. Nach beendeter Umlagerung, das ist nach etwa 24 Stunden, wird das Alkali zuerst mit 120 k Salzsäure abgestumpft und alsdann mit Kohlensäure gesättigt. Das in schönen glänzenden Kryställchen abgeschiedene Trinatriumsalz der Dinitrosodioxysäure wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Aus dem Filtrat gewinnt man das

Dinatrium- oder Dikaliumsalz der Nitrosonitrosäure durch Ansäuern mit Salzsäure und Aussalzen, wie oben angegeben. — Zur Darstellung der $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitroso-$\beta_2 \beta_3$-dioxydisulfosäure werden 100 k Baryumsalz der $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitro-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure in 20 hl heissem Wasser gelöst und mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, als gerade ausreicht, um das Baryum auszufällen. Die vom Baryumsulfat abfiltrirte Lösung wird im Vacuum auf 390 *l* eingedampft und erkalten lassen.

Verfahren zur Darstellung von Additionsproducten von Anthrachinon, Phenanthrenchinon und deren Derivaten einerseits und Phenolen und Naphtolen andererseits von Ch. Deichler (D. R. P. Nr. 109 344) ist dadurch gekennzeichnet, dass moleculare Mengen der Componenten in eisessigsaurer Lösung bei Gegenwart von starken Condensationsmitteln, wie entwässertem Natriumacetat, concentrirter Schwefelsäure u. dgl., andauernd gekocht werden. Man löst 5 k Phenol und 10 k Phenanthrenchinon in 300 k Eisessig, fügt 10 k entwässertes Natriumacetat hinzu und kocht diese Lösung mehrere Stunden lang. Allmählich färbt sich die Flüssigkeit dunkler und ist nach etwa 4 Stunden ganz schwarz. Diese Erscheinung ist das Zeichen für die Beendigung der Reaction. Nach Abkühlen der Lösung fällt auf Wasserzusatz ein heller, flockiger Niederschlag aus. Dieser lässt sich aus heissem Eisessig leicht umkrystallisiren und stellt dann farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 204° dar. Das Product, Phenoxyphenanthrenhydrochinon ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. In verdünntem Alkali ist es mit rein gelber Farbe löslich und fällt auf Zusatz von Säure unverändert in weissen krystallinischen Flocken wieder aus. Der Körper lässt sich acetyliren und liefert eine Diacetylverbindung. 12,6 k α-Nitroanthrachinon und 5 k Resorcin werden in 300 k Eisessig gelöst und nach Zusatz von 10 k entwässertem Natriumacetat 6 Stunden lang gekocht. Der aus der schwarzen Lösung durch Wasser in braunen Flocken ausfallende Körper lässt sich umkrystallisiren. Schmelzpunkt des reinen Productes 194°. Es ist löslich in Kali und Eisessig, schwerer in Alkohol und Aether. Die alkalische Lösung ist gelbbraun.

Die technische Dichlorphtalsäure enthält nach C. Graebe (Ber. deutsch. 1900, 2019) wesentliche Mengen Trichlorphtalsäure.

Arzneimittel.

Krystallisirte Guajacolsulfosäure erhält man nach Hoffmann-La Roche & Cp. (D. R. P. Nr. 109 789) dadurch, dass man festes oder geschmolzenes Guajacol und concentrirte Schwefelsäure in der Kälte mischt und nachher auf 70 bis 80° erwärmt, oder geschmolzenes Guajacol mit concentrirter Schwefelsäure unter Benutzung der Reactionswärme bei 70 bis 80° sulfurirt. Es werden z. B. moleculare Mengen von geschmolzenem reinem Guajacol und concentrirter Schwefelsäure, oder 1 Th. Guajacol und 1 bis 3 Th. concentrirte Schwefelsäure

unter Umrühren langsam gemischt, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur nicht über 70 bis 80° hinausgeht. Nach beendeter Sulfurirung wird die überschüssige Schwefelsäure aus dem schwach rosa gefärbten Reactionsgemisch nach den bei Phenolsulfosäuren üblichen Verfahren entfernt, z. B. durch Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit Baryumcarbonat, Filtriren und Auswaschen des Filterinhaltes. Aus der entstehenden Lösung des guajacolsulfosauren Baryums erhält man die freie Säure oder deren Salze in verdünnter wässeriger Lösung durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salz, z. B. Kaliumsulfat. Die chemisch reine Guajacolsulfosäure krystallisirt aus ihrer concentrirten wässerigen Lösung oder aus verdünntem Sprit in weissen Blättchen, die bei 270° noch nicht schmelzen und sich in 3 Th. Wasser von 15° und in 1 Th. kochendem Wasser auflösen. In Alkohol ist die Säure äusserst schwer löslich, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform, Aceton u. s. w. Concentrirte Schwefelsäure löst die Säure auch beim Erwärmen farblos auf. Der Geschmack der reinen Säure ist nur schwach bitter, ohne in irgend einer Weise an den des Guajacols zu erinnern. Silbernitrat wird von der Säure langsam schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen reducirt. Mit Eisenchlorid gibt die Säure eine blaue Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak in hellgelb umschlägt. — Die Metallsalze dieser Guajacolsulfosäure können erhalten werden durch Sättigen der wässerigen Lösung der Säure mit den Mono- oder Bicarbonaten der entsprechenden Metalle oder durch Wechselzersetzung des guajacolsulfosauren Baryums mit den Sulfaten der entsprechenden Metalle. Die Salze geben in verdünnter, wässeriger Lösung mit wenig Eisenchlorid eine veilchenblaue Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak in hellgelb übergeht. Die Salze sind geruchlos, fast ohne Geschmack, wirken nicht ätzend auf die Schleimhäute und sollen deshalb, wie auch die Säure selbst, medicinische Anwendung finden, da die Vortheile gegenüber dem freien Guajacol aus den genannten Eigenschaften deutlich zu ersehen sind. — Dieselbe Guajacolsulfosäure kann auch erhalten werden, indem man festes, gepulvertes oder geschmolzenes Guajacol in der Kälte mit den oben angegebenen Mengen concentrirter Schwefelsäure vermischt und die hierbei theilweise schon stattfindende Sulfurirung durch nachträgliches Erwärmen auf 70 bis 80° beendet.

Zur Bestimmung des Metakresols in Kresolgemischen wird nach H. Ditz (Z. angew. 1900, 1050) ungefähr 1 g des wasserfreien Kresolgemisches in Wasser gelöst und die Lösung auf 250 cc gebracht. Von dieser Lösung bringt man je 25 cc in zwei gut verschliessbare Stöpselflaschen, versetzt dieselben mit einer genügenden Menge der nach Koppeschaar bereiteten und gestellten Bromid-Bromatlösung, setzt hierauf 10 cc Salzsäure (1:1) zu, schüttelt genau eine Minute und fügt nun etwa 20 cc einer bereit gehaltenen (5proc.) Lösung von Jodkalium zu. Nach einstündigem Stehenlassen wird das ausgeschiedene Jod mittels Thiosulfat zurücktitrirt und aus der verbrauchten Anzahl cc Thiosulfat auf die aufgenommene Menge Brom geschlossen. Bezeichnet

man mit x die Menge Metakresol, mit y die Summe von Ortho- und Parakresol, mit a das Gewicht der Gesammtkresole und mit b das Gewicht des aufgenommenen Broms, so ergibt sich aus den zwei Gleichungen

$$x + y = a \quad \text{und} \quad \frac{3Br\,x + 2Br\,y}{108{,}08} = b$$

die Menge des Metakresols

$$x = a - y = a - \frac{2{,}2195\,a - b}{0{,}7397} = \frac{b - 1{,}4798\,a}{0{,}7397}$$

Zur Darstellung von Salolen erhitzt G. Cohn (D. R. P. Nr. 111 656) Salicylsäure- bez. Kresotinsäurephenylester mit höheren ein- oder mehrwerthigen Phenolen oder Naphtolen. Berechnete Mengen Salol und Eugenol werden etwa 1 Stunde auf 190 bis 200° erhitzt. Man verjagt das abgespaltene Phenol und überschüssiges Eugenol durch Wasserdampf und rührt das auf üblichem Wege isolirte ölige Reactionsproduct mit wenig Alkohol an. Das Salicyleugenol scheidet sich bald in Krystallen ab. Es wird aus Alkohol umkrystallisirt. — 5 Th. Salol werden mit 3,6 Th. Acetamidophenol 1 bis 2 Stunden auf 200 bis 210° erhitzt. Das mit Wasser behandelte Reactionsproduct erstarrt schnell, wird getrocknet und durch Verreiben mit etwas Benzol in ein weisses krystallinisches Pulver übergeführt, das aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt wird. Schmelzp. 185°. Identisch mit Salicylacetamidophenol

$$CH_3 - CO - NH - C_6H_4 - O - CO - C_6H_4(OH).$$

Ein Gemisch von 5 Th. Salol und 4 Th. m-Kresol wird $1^3/_4$ Stunden lang in gelindem Sieden erhalten, dann mit Wasserdampf behandelt. Der nicht flüchtige Bestandtheil erstarrt nach einigen Tagen und gibt, mit etwas Alkohol übergossen, das bei etwa 70° schmelzende Salicyl-m-Kresol in quantitativer Ausbeute. — 15 Th. Salol und 10 Th. Hydrochinon werden 2 Stunden lang, erst auf 220°, später bis auf 260° erhitzt. Das frei werdende Phenol destillirt schnell ab. Die Schmelze wird mit Wasser behandelt, um unverändertes Hydrochinon zu entfernen, und dann mit Alkohol ausgekocht. Ungelöst bleibt etwas Disalicylhydrochinon, während das Hauptproduct, Monosalicylhydrochinon, im Filtrat enthalten ist und auf üblichem Wege isolirt wird. Die angegebenen Mengen-, Zeit- und Temperaturverhältnisse können innerhalb weiter Grenzen schwanken. Die mit Naphtolen und anderen höheren Phenolen erhaltenen Körper krystallisiren meist schon, sobald das freie Phenol durch Destillation, durch Waschen mit Wasser oder durch Wasserdampf entfernt worden ist. Sämmtliche Salole werden durch heisse Alkalilauge in Salicylsäure und das betreffende Phenol zerlegt. (Vgl. J. prakt. 61, 544.)

Salicylsäure. Die Abänderung des durch Pat. 93110 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Salicylessigsäure von Hofmann Nachf. (D. R. P. Nr. 110370) besteht darin, dass man an Stelle des Salicylsäureamids die Anilide der Salicylsäure mit monochloressigsauren Salzen umsetzt und die entstandenen Salicylanilide verseift.

Glycocollderivate aromatischer Amido- und Amidooxycarbonsäuren. Nach A. Einhorn (D. R. P. Nr. 108871) besteht die Abänderung des Verfahrens des Pat. 106502 darin, dass man auf die freien aromatischen Amido- und Amidooxycarbonsäuren Chloracetylchlorid und auf die so gebildeten Chloracetylderivate Ammoniak oder Amine einwirken lässt und schliesslich die so erhaltenen Säuren verestert. 30 g p-Amidosalicylsäure werden mit 300 cc Benzol und 24 g Chloracetylchlorid so lange auf dem Wasserbad erwärmt, als Salzsäure entweicht. Nach dem Erkalten wird das Benzol abgesaugt. Der Rückstand, welcher hauptsächlich aus Chloracetyl-p-amidosalicylsäure und dem salzsauren Salze der p-Amidosalicylsäure besteht, wird zur Entfernung des letzteren mit Wasser angerieben und gut ausgewaschen und dann aus verdünntem Sprit umkrystallisirt. Die Choracetyl-p-amidosalicylsäure krystallisirt in Nädelchen, ist leicht löslich in starkem Sprit und zersetzt sich bei 237°. — 22,5 g Chloracetyl-p-amidosalicylsäure wird mit 14,6 g Diäthylamin und 60 cc Sprit 2 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Sodalösung (110 cc 10proc.) versetzt und das Diäthylamin auf dem Wasserbad verdampft. Nach dem Hinzufügen von 20 g conc. Salzsäure (35 Proc.) wird ziemlich stark auf dem Wasserbad eingeengt und die Diäthylamidoacetyl-p-amidosalicylsäure durch Natriumacetat ausgefällt. Sie lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und zersetzt sich gegen 250°. Vertheilt man die Säure in Methylalkohol und leitet bis zur Sättigung Salzsäure ein, so geht das anfangs entstehende salzsaure Salz bis auf eine kleine Menge in Lösung. Nach etwa 12 Stunden verdünnt man mit Eiswasser, macht mit Sodalösung alkalisch, äthert aus und trocknet die ätherische Lösung über Potasche. Nachdem der Aether zum grössten Theil abdestillirt, leitet man Salzsäure ein, worauf der salzsaure Diäthylamidoacetyl-p-amidosalicylsäuremethylester ausfällt. Dieses Salz schmilzt bei 184 bis 185°, der freie Ester scheidet sich daraus auf Zusatz von Natriumcarbonat als Oel ab, das mit Eisenchlorid eine violette Färbung gibt. — An Stelle der Amidosalicylsäure können andere aromatische Amidosäuren, wie o-, m-, p-Amidobenzoësäure, m-Amido-p-oxybenzoësäure, p-Amido-m-oxybenzoësäure, Amidozimmtsäure, zur Verwendung gelangen.

Zur Bestimmung von Salicylsäure wird nach J. Messinger (J. prakt. 61, 237) die gewogene Menge Salicylsäure, bez. salicylsaures Natron, in der nöthigen Menge Alkali gelöst. Versuche haben erwiesen, dass die quantitative Ausscheidung der Salicylsäure als Dijodsalicylsäurejodid nur dann glatt erfolgt, wenn ein gehöriger

Ueberschuss an Alkali vorhanden ist. Die alkalische Lösung wird auf dem Wasserbade auf 60 bis 65° erwärmt, und hernach mit so viel $^1/_{10}$-normal-Jodlösung unter Umschütteln versetzt, bis die oben erwähnte, deutliche Färbung ins Dunkelbraune eingetreten ist. Die Temperatur sinkt hierbei auf etwa 35°, wobei die Lösung bei normalem Verlauf der Analyse vollkommen klar sein muss. Der Kolbeninhalt wird nun abermals auf 60 bis 65° gebracht und bei dieser Temperatur mindestens 5 Minuten hindurch kräftig geschüttelt, wobei successive ein roth gefärbter Niederschlag zusammengeballt zu Boden sinkt, während die darüber stehende Flüssigkeit klar sein muss. Ist letzterer Fall eingetreten, so kann die Reaction als vollkommen beendet betrachtet werden. Nach Abkühlen und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird durch ein Faltenfilter filtrirt und der Niederschlag so lange gewaschen, bis die Lösung farblos abläuft. Das Jod wird nun im Filtrat mit $^1/_{10}$-normal-Thiosulfatlösung bestimmt; die Differenz zwischen angewandtem und mittels Zurücktitrirens gefundenem Jodquantum ergibt diejenige Menge Jod, aus welcher die Salicylsäure berechnet werden kann (auf 6 At. Jod 6 Mol. Salicylsäure).

Verfahren zur Darstellung von Saccharin der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz (D. R. P. Nr. 113 720) besteht darin, dass man o-Sulfamidobenzoësäure oder deren Salze bei 50° nicht übersteigender Temperatur mit Chlorsulfonsäure, schwacher rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäuremonohydrat oder concentrirter Schwefelsäure behandelt. 40 k o-Sulfamidobenzoësäure werden allmählich unter gutem Umrühren in 120 k rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. SO_3-Gehalt eingetragen; die Temperatur soll hierbei 40° nicht übersteigen. Nach beendigtem Eintragen lässt man die klare, schwach gelblich gefärbte Lösung während 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und ladet sodann auf eine Mischung von 300 k Eis und 100 k Wasser aus. Das ausgeschiedene Saccharin wird nach 12 Stunden abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und durch Umlösen mit verdünnter Sodalösung von geringen mechanischen Verunreinigungen getrennt. Durch Fällung mit verdünnter Salzsäure erhält man hieraus 95 Proc. der theoretischen Ausbeute an Saccharin, Schmelzpunkt 225 bis 227°. — Die Arbeitsweise ist die gleiche bei Verwendung von Chlorsulfonsäure, Schwefelsäuremonohydrat oder concentrirter Schwefelsäure an Stelle der rauchenden Schwefelsäure; auch die Ausbeuten variiren nur innerhalb weniger Procente und sinken selbst bei Verwendung von 66grädiger Schwefelsäure nicht unter 90 Proc. der Theorie [1]).

1) In Deutschland wurden nach einer Zusammenstellung in der „Zft. f. Socialwissenschaft“ an Saccharin erzeugt:

1895/96	von 3 Fabriken	33 528 k
1896/97	„ 4 „	34 682 „
1897/98	„ 5 „	78 363 „
1898/99	„ 5 „	132 287 „

Zur Darstellung einer Oxycarbonsäure des Phenyldihydrochinazolins condensirt man nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 112 631) unter Benutzung des Pat. 51 712 o-Nitrobenzylchlorid mit p-Amidosalicylsäure, formylirt die entstandene o-Nitrobenzylamidosalicylsäure und reducirt die Formylverbindung. 50 k p-Amidosalicylsäure und 51 k o-Nitrobenzylchlorid werden in 3 hl Wasser vertheilt, mit 35 k Soda oder der äquivalenten Menge eines anderen Alkalis versetzt und am Rückflusskühler bis zum Verschwinden des Nitrobenzylchlorids gekocht. Hierauf wird mit etwa dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und durch Ansäuern das gebildete Condensationsproduct ausgefällt. Zur Reinigung wird es mit verdünnter Schwefelsäure (18,3proc.) bei etwa 80° behandelt und von etwas ungelöst gebliebenem Producte abfiltrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt hierauf in weissen seidenglänzenden Nadeln eine schwefelsäurehaltige Verbindung, aus der durch Kochen mit Wasser oder besser durch Digeriren mit Natriumacetat in wässeriger Lösung die o-Nitrobenzyl-p-amidosalicylsäure erhalten wird. — 50 k der erhaltenen Verbindung werden mit 4 bis 5 Th. technischer Ameisensäure am Rückflusskühler gekocht. Noch bevor die Reaction zu Ende ist, beginnt bereits die Abscheidung der Formylverbindung, sie ist nach kaum 2 Stunden vollständig gebildet und scheidet sich beim Erkalten quantitativ ab. — Zur Reduction können verschiedene Mittel angewendet werden; sehr vortheilhaft ist die Verwendung von Essigsäure und Zinkstaub. 50 k der Formylverbindung werden mit 5 hl Essigsäure von 50 Proc. zum Kochen erhitzt und allmählich mit 60 k Zinkstaub versetzt. Die Lösung entfärbt sich dabei immer mehr; sobald sie farblos geworden ist, wird vom Zinkstaub abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirt dann die neue Verbindung aus. — An Stelle von Essigsäure kann auch stark verdünnte Salzsäure verwendet werden; in diesem Falle ist das Endproduct das salzsaure Salz der Dihydrochinazolinphenyloxycarbonsäure. Aus den Salzen erhält man die freie Carbonsäure als weisses Pulver durch Auflösen in Soda und vorsichtiges Ansäuern mit Essigsäure. Beim Erhitzen zersetzt sich die neue Verbindung noch bevor sie geschmolzen ist. Mit Essigsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure bildet sie prachtvolle krystallisirende Salze, die aber durch Einwirkung von Wasser zersetzt werden. Die neue Verbindung besitzt stomachische Wirkungen.

Die Verbindungen p-Amido-m-oxybenzoësäureester und m-Amido-p-oxybenzoësäureester werden nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 112 216) unter dem Namen „Orthoform“ und „Orthoform neu“ als lokal anästhetisch wirkende Antiseptika empfohlen. Die lokal anästhetische Wirkung wird dem Einfluss der beiden Ester auf die Nervenenden zugeschrieben und deshalb kann gefolgert werden, dass bei innerlicher Darreichung und Ueberführung der Ester in die Blutbahn auch die Nervenenden in ähnlicher Weise alterirt werden. Physiologische und klinische Versuche haben ergeben, dass bei Vereinigung der Ester mit Chloral Verbindungen von erhöhter hypno-

tischer Wirkung entstehen, die wahrscheinlich in Folge der anästhetischen Eigenschaften der Amidooxybenzoësäureester geschmacklos sind. Die Verbindungen haben also dem Chloralhydrat und dem p-Acetamidophenoxylacetamidchloral (Pat. 96493) gegenüber den Vorzug der Geschmacklosigkeit und übertreffen das p-Acetamidophenoxylacetamidchloral an hypnotischer Wirkung. — Die Darstellung der beiden isomeren Chloralamidooxybenzoësäureester geschieht entweder durch Zusammenreiben molecularer Mengen Ester mit Chloral oder durch Eintragen der Ester in geschmolzenes Chloralhydrat. Hierbei werden, je nach Anwendung von Chloral bez. Chloralhydrat 1 oder 2 Mol. Wasser abgespalten. — 165,5 g Chloralhydrat werden auf dem Wasserbade geschmolzen und 167 g p-Amido-m-oxybenzoësäuremethylester unter Umrühren eingetragen. Hierbei tritt zunächst Lösung ein, wonach plötzlich die ganze Flüssigkeit zu einer festen Masse erstarrt. — 167 g m-Amido-p-oxybenzoësäuremethylester werden in einem Mörser zerrieben und unter fortwährendem Reiben 147,5 g Chloralanhydricum zugesetzt. Hierbei verschwindet nach und nach der stechende Chloralgeruch, indem Bindung eintritt. Der Vorgang entspricht folgender Gleichung:

$$C_6H_3.(CO.OCH_3)(OH)NH_2 + CHO.CCl_3 =$$
$$H_2O + C_6H_3(COOCH_3)(OH).N:CH.CCl_3.$$

Beide Chloralamidooxybenzoësäureester bilden gelbe Krusten, die sich zu Pulver zerreiben lassen. Sie sind im Wasser sehr schwer, in warmem Alkohol und Aether leicht löslich, lassen sich aber nicht umkrystallisiren.

Die Darstellung von Dimethyläthylcarbinol-chloral nach Pat. 99469 (J. 1898, 561) ist nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 115251) dahin abgeändert, dass man moleculare Mengen Chloralhydrat mit Amylenhydrat condensirt. In 166 bis 167 g geschmolzenes Chloralhydrat werden allmählich 88 g Amylenhydrat eingetragen, oder es werden 166 bis 167 g Chloralhydrat in 88 g Amylenhydrat unter Erwärmen am Rückflusskühler gelöst. Nach mehrstündigem Erwärmen auf 60° ist die Reaction beendet und nach dem Erkalten wird das Product zur Entfernung des überflüssig angewendeten Chloralhydrats mit destillirtem Wasser gewaschen und über geglühtem Chlorcalcium mehrere Tage lang getrocknet. Der Vorgang entspricht folgendem Formelbild:

$$\begin{matrix} C:Cl_3 \\ | \\ C\begin{matrix} H \\ OH \\ OH \end{matrix} \end{matrix} + C_2H_5.C(CH_3)_2(OH) = \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ C\begin{matrix} H \\ OH \\ O.C(CH_3)_2(C_2H_5) \end{matrix} \end{matrix} + H_2O.$$

Nach dem ferneren Zusatzpat. 115252 wird an Stelle des verwendeten Amylenhydrates Amylen, und zwar in Gegenwart von Condensationsmitteln wie Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure mit dem Chloralhydrat condensirt. 166 bis 167 g Chloralhydrat werden in 50 bis 60 cc Wasser gelöst und nach Zusatz von 1 bis 2 Proc. Salzsäure,

Bromwasserstoffsäure oder ähnlicher umlagernd wirkender Agentien mit 70 g Trimethyläthylen versetzt. Hierauf wird so lange bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, bis das Amylen von Chloralhydratlösung aufgenommen worden ist. Es hat alsdann die Condensation stattgefunden.

Zur Darstellung von Oxyphenoxacetsäuren werden nach L. Lederer (D. R. P. Nr. 108 241) Alkoxyphenoxacetsäuren mit Halogenwasserstoffsäuren bei Temperaturen bis 100° erhitzt. Ueber wasserhaltige Guajacoxacetsäure wird ein langsamer Strom von Bromwasserstoffsäure geleitet. Mit der überschüssigen Bromwasserstoffsäure entweicht ein Gas, welches an seiner Eigenschaft, mit grüner Flamme zu brennen, als Methylbromid leicht erkenntlich ist. Die Reaction vollzieht sich schon in der Kälte, wird jedoch durch gelindes Erwärmen wesentlich gefördert. Nach dem Erkalten erstarrt die ganze Masse krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird die o-Oxyphenoxacetsäure (Brenzcatechinacetsäure) rein erhalten. — 1 Th. Guajacoxacetsäure und 3 Th. concentrirte Salzsäure werden einige Stunden in geschlossenem Gefässe auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten krystallisirt aus der klaren, schwach roth gefärbten Reactionsflüssigkeit das Einwirkungsproduct, die o-Oxyphenoxacetsäure, zum Theil aus, der Rest kann durch Aether entzogen werden.

Die Darstellung von Acetamidestern aromatischer Carbonsäuren geschieht nach Angabe der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 108 549) durch Einwirkung von Chloracetamid auf Salze dieser Säuren. 4,16 k Kaliumsalicylat werden mit 1,92 k Chloracetamid und 4,8 k Alkohol etwa 16 Stunden lang am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt; sodann wird das Gemisch in 5 *l* heisses Wasser eingegossen; nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und 1- bis 2mal aus etwa 50 Th. Wasser umkrystallisirt. Der so dargestellte Salicylsäureacetamidester krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 142 bis 144°. Die Verbindung ist in Wasser in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich leicht löslich; in Alkohol löst sie sich leicht, in Aether schwieriger. Merkwürdigerweise löst sie sich auch in Sodalösung, ohne dass jedoch hierbei Kohlensäure entwickelt wird. Das Präparat soll in der Medicin Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung der Alkylester der m-Amido-p-oxybenzoësäure der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 111 932) besteht darin, dass man die Alkylester der p-Oxybenzoësäure mit Diazoverbindungen kuppelt nnd die so erhältlichen Azofarbstoffe durch Einwirkung von Reductionsmitteln spaltet. Bekanntlich besitzen die Alkylester der p-Oxy-m-amidobenzoësäure eine grosse therapeutische Bedeutung, insofern als sie sehr wirksame Lokalanästhetica darstellen. — 1 k p-Oxybenzoësäureäthylester wird fein gepulvert und mit 20 k einer 6proc. Sodalösung verrührt, wobei fast vollständige Lösung eintritt. Nachdem dann mit Eis auf

etwa 0° abgekühlt ist, wird etwas mehr als die theoretisch nöthige Menge Diazobenzolsulfosäure, mit Eiswasser angeschlämmt, möglichst rasch zugegeben. Die so erhaltene Mischung wird bei etwa 0° bis zur Beendigung der Kuppelung (etwa 2 Stunden) gerührt, wobei nach und nach vollständige Lösung eintritt. Nach dem Aussalzen wird der Farbstoff abgesaugt und kann sofort zur Reduction verwendet werden. 1 k des so erhältlichen Azofarbstoffes wird dann fein gemahlen, mit 1 *l* Wasser angeschlämmt und darauf unter Umrühren in 4 *l* einer aus Zinnchlorür und Salzsäure hergestellten Lösung (welche im Liter 330 g Zinnchlorür enthält) langsam eingetragen. Unter spontaner Erwärmung der Reactionsmischung findet in ausserordentlich leichter und glatter Weise die Reduction und Spaltung des Farbstoffes statt, wobei man zweckmässig dafür Sorge trägt, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt. Nach beendigter Reaction kühlt man ab und isolirt den ausgeschiedenen Niederschlag, welcher hauptsächlich aus dem salzsauren Salz des p-Oxy-m-amidobenzoësäureesters besteht, durch Filtriren und Auswaschen mit Kochsalzlösung. Man löst denselben darauf in Wasser und fällt aus der so gewonnenen Lösung nach eventuellem Filtriren den freien Ester durch Zusatz von Soda aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser zeigt das Product die im Pat. 97 333 angegebenen Eigenschaften. — In analoger Weise verfährt man zur Darstellung anderer Alkylester der m-Amido-p-oxybenzoësäure.

Halogenmethylderivate aromatischer Oxyaldehyde. Das Verfahren derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 114 194) zur Einführung der Gruppe CH_2X (in welcher X ein Halogen bedeutet) in aromatische Oxyaldehyde besteht darin, dass man auf aromatische Oxyaldehyde die Einwirkungsproducte von Formaldehyd bez. Formaldehyd abspaltenden Verbindungen auf concentrirte Halogenwasserstoffsäuren bei Gegenwart von starken Säuren einwirken lässt, oder dass man concentrirte Halogenwasserstoffsäuren in Gegenwart der Oxyaldehyde mit Formaldehyd zur Reaction bringt. 1220 g Salicylaldehyd werden in 10 k concentrirte Salzsäure suspendirt, mit 665 g Chlormethylalkohol gemischt und die Mischung unter Schütteln auf 25 bis 30° angewärmt. Nach einiger Zeit beginnen sich aus der Reactionsflüssigkeit lange Krystallnadeln auszuscheiden, welche bald das ganze Gefäss erfüllen. Sie werden abfiltrirt, getrocknet, aus Benzol umkrystallisirt und hieraus in farblosen, dicken Nadeln vom Schmelzp. 88° erhalten, welche unter Wasser zu einem Oel schmelzen und in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. — 122 g Salicylaldehyd werden in 67 g Chlormethylalkohol gelöst und die entstandene Lösung mit 200 g Eisessig verdünnt. Man trägt darauf 30 g concentrirte H_2SO_4 langsam unter Kühlung in die Lösung ein und lässt dann die so erhaltene Mischung mehrere Tage bei 20 bis 30° stehen, bis sich das im Beispiel 1 beschriebene Chlormethylderivat als ein dicker Krystallbrei abgeschieden hat. Derselbe wird wie im ersten Beispiel angegeben isolirt.

Oxymethyl- und Alkoxymethylderivate aromatischer Oxycarbonsäuren. Das Verfahren derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 113 512) zur Ueberführung der nach dem Verfahren des Pat. 113 723 erhältlichen Halogenmethylderivate in Oxymethyl- bez. Alkyloxymethylverbindungen besteht darin, dass man die genannten halogenhaltigen Körper der Einwirkung von Wasser oder von Alkoholen unterwirft. 40 Th. Chlormethylsalicylsäure werden fein gepulvert und darauf unter gutem Rühren in 1000 Th. siedenden Wassers eingetragen, wobei die Säure in Lösung geht. Die stark saure Lösung wird heiss filtrirt. Nach längerem Stehen scheidet sich aus der erkalteten Flüssigkeit ein Körper in grossen, harten Krystallen aus. Aus Essigäther krystallisirt er in schön ausgebildeten Prismen vom Schmelzp. 142°. Der Körper erwies sich als identisch mit der von Reimer (Ber. deutsch. 11, 792) beschriebenen Saligenincarbonsäure

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\OH\\CH_2.OH.\end{cases}$$

Chlormethylsalicylsäure wird in Alkohol gelöst und ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdunsten des Alkohols erhält man feste, chlorfreie Krusten, die, aus Ligroïn umkrystallisirt, bei 74° schmelzende Nadeln geben. Noch schneller geht die Umsetzung mit Methylalkohol, aus welchem eine bei 103° schmelzende Säure von der Formel

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\OH\\CH_2.O.CH_3\end{cases}$$

erhalten wurde. — In analoger Weise verfährt man bei Ueberführung der anderen Halogenverbindungen in die entsprechenden Oxymethylverbindungen. — Die nach dem neuen Verfahren erhältlichen Körper sollen für therapeutische Zwecke und als Zwischenproducte für die Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von Carbaminsäureestern secundärer Alkohole derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 114 396) besteht darin, dass man Harnstoff oder dessen Salze in der Wärme auf die folgenden secundären Alkohole: Methyläthylcarbinol, Diäthylcarbinol, Methylpropylcarbinol, Methylisopropylcarbinol, Aethylpropylcarbinol, Aethylisopropylcarbinol, Methylbutylcarbinol und Dipropylcarbinol einwirken lässt. 7 k Methyläthylcarbinol werden mit 5 k Harnstoffnitrat 5 Stunden bei 125 bis 130° erhitzt. Das Reactionsproduct wird dann mit wenig Wasser aufgenommen und mit Aether oder anderen organischen Lösungsmitteln extrahirt. Beim Abtreiben des Lösungsmittels wird das Methyläthylcarbinolurethan in langen weissen Nadeln vom Schmelzp. 94° erhalten. — 10 k Diäthylcarbinol $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!CH.OH$ werden mit 8 k Harnstoffnitrat etwa 5 Stunden im Autoclaven auf 125 bis 130° erhitzt. Das Reactions-

product wird mit wenig Wasser aufgenommen. Auf der so gebildeten Lösung scheidet sich ein Oel ab, welches man von der wässerigen Lösung trennt. Es krystallisirt daraus nach einigem Stehen eine strahlig krystallisirende Masse vom Schmelzp. 112 bis 113° aus, welche das Diäthylcarbinolurethan darstellt. — In analoger Weise verfährt man zur Darstellung der anderen oben erwähnten Urethane. Aus Methylpropylcarbinol erhält man dabei das Methylpropylcarbinolurethan in atlasglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 74°, aus Methylisopropylcarbinol das entsprechende Urethan vom Schmelzp. 86 bis 87°; aus Aethylpropylcarbinol das entsprechende Urethan vom Schmelzp. 72 bis 73°; aus Methylbutylcarbinol ein Urethan vom Schmelzp. 50 bis 52°; aus Aethylisopropylcarbinol ein Urethan vom Schmelzp. 108°; aus Dipropylcarbinol ein solches vom Schmelzp. 58 bis 60°. — An Stelle des Harnstoffnitrats können andere Salze des Harnstoffes oder, wenn auch weniger vortheilhaft, Harnstoff selbst Verwendung finden. Auch können die in den Beispielen gegebenen Arbeitsbedingungen innerhalb weiter Grenzen variirt werden.

Verfahren zur Darstellung von 4-Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 111 724) besteht darin, dass man die Salze des 4-Dimethylamidophenyldimethylpyrazolonmethylhydroxyds in wässeriger oder alkoholischer Lösung erhitzt. 10 Th. 4-Dimethylamidophenyldimethylpyrazolonjodmethylat (vgl. Ann. 293, 66) werden einen Tag lang mit 30 Th. Alkohol auf 140° erhitzt. Die erkaltete, von unverändertem Jodmethylat abfiltrirte Lösung wird verdampft und aus dem Rückstand nach Zugabe von Alkali die gebildete tertiäre Base mit Benzol extrahirt. Das Jodmethylat wird mit der äquivalenten Menge Natriumacetat in wässeriger Lösung einen Tag unter Druck im Autoclaven auf 150 bis 160° erhitzt. Aus der Lösung wird nach Zusatz von Alkali die tertiäre Base mit Benzol extrahirt. Man setzt das aus Jodmethylat durch Umsetzung mit Kupfersulfat und Schwefligsäure erhältliche Sulfat mit Baryumacetat um und dampft die Lösung des Acetats der Ammoniumbase ein. Aus dem Rückstand nimmt man die tertiäre Base mit Benzol auf. Man erhitzt 4 Th. Jodmethylat mit 1 Th. entwässertem Natriumacetat und 10 Th. Alkohol etwa 10 Stunden auf 140 bis 150°. Aus der filtrirten Lösung wird, nachdem sie mit Natronlauge alkalisch gemacht ist, das Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon durch Benzol oder Aether extrahirt.

Verfahren zur Darstellung chlorhaltiger Derivate von Pyrazolonabkömmlingen vom Typus des Antipyrins derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 114 025) besteht darin, dass man auf die genannten Pyrazolonderivate Kohlenoxychlorid, Perchlormethylformiat oder Hexachlordimethylcarbonat einwirken lässt. 188 Th. Antipyrin werden in der genügenden Menge Benzol gelöst und mit einer Benzollösung, welche 99 Th. Phosgen enthält, vermischt. Das aus-

fallende Chlorcarbonyl wird von dem Kohlenwasserstoffe, in welchem es suspendirt ist, abgesaugt und sorgfältig unter Abschluss von Feuchtigkeit getrocknet. Man erhält so das neue Additionsproduct des Dimethylphenylpyrazolons als weisses Krystallmehl in reiner Form. — Zu einer Lösung von 404 Th. Methyläthylphenylpyrazolon der Formel

$$\begin{array}{ccccccc} & & & & C_6H_5 & & \\ & & & & | & & \\ CH_3 & — & N & — & N & — & CO \\ & & | & & & & | \\ C_2H_5— & & C & = & = & = & CH \end{array}$$

in Toluol fügt man, gleichfalls in Toluol gelöst, 198 Th. Perchlormethylformiat. Das sich als weisser Niederschlag abscheidende Methyläthylphenylpyrazolonchlorcarbonyl wird isolirt und sorgfältig getrocknet. Es ist gleichfalls ein weisses krystallinisches Pulver. — Man gibt eine Auflösung von 297 Th. Hexachlordimethylcarbonat in einem geeigneten, indifferenten Lösungsmittel, z. B. Xylol, zu einer entsprechenden Lösung von 606 Th. Tolypyrin (= p-Tolyldimethylpyrazolon). Das neue Chlorcarbonylderivat des Tolypyrins fällt als weisse, mikrokrystallinische Masse aus und wird, wie oben angegeben ist, isolirt. Die genannten Pyrazolonderivate können durch Analoge bez. Homologe ersetzt werden. An Stelle der genannten Lösungsmittel können andere indifferente Solventien Anwendung finden, ohne dass der Mechanismus der Reaction eine Aenderung erfährt. Die neuen Chlorcarbonyle sollen zur Darstellung von *pharmaceutischen* Producten technische Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von n-Alkylderivaten des α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamids von *H. Pauly* (D. R. P. Nr. 109 345) besteht darin, dass man das durch Einwirkung von Ammoniak auf Dibromtriacetonamin erhältliche Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid mit Halogenalkylen behandelt. 1 Th. α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid wird mit 1 Th. Jodmethyl und 3 Th. Methylalkohol 5 bis 12 Tage lang stehen gelassen. Alsdann wird der Methylalkohol abdestillirt, der ölige Rückstand mit etwas Wasser aufgenommen und das N-Methyl-α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid durch festes Alkali abgeschieden. Die neue Base ist leicht löslich in Aether, Aceton, Alkohol, Benzol und Wasser. Aus Ligroïn krystallisirt, bildet sie rautenförmige Tafeln und Schuppen, Schmelzp. 104°. In ähnlicher Weise vollzieht sich das Verfahren, wenn an Stelle der Methylgruppe andere Alkylgruppen eingeführt werden. Die n-Alkylderivate sollen zu *pharmaceutischen* Zwecken Verwendung finden, da sie befähigt sind, mit der Harnsäure leicht lösliche Salze zu bilden.

Die Darstellung von α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamiden und ihrer n-Alkylderivate geschieht nach *H. Pauly* (D. R. P. Nr. 109 346) durch Behandeln der α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamide und ihrer n-Alkylderivate mit reducirenden Mitteln. In die durch Mineralsäure neutralisirte wässerige Lösung von

1 Th. α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid werden allmählich 30 Th. $2^1/_2$proc. Natriumamalgam unter Kühlung eingetragen. Nachdem alles Amalgam verbraucht ist, wird das α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamid durch Alkalien zur Abscheidung gebracht. Die neue Base krystallisirt aus Toluol in farblosen, feinen Prismen, die bei 116° sintern und bei 121° schmelzen. Die so gereinigte Base hält noch immer hartnäckig Spuren von Wasser zurück; wird sie mehrmals im Vacuum destillirt, wobei sie bei einem Druck von 13 mm bei 157 bis 159,5° constant siedet, so wird das anhaftende Wasser entfernt und der Schmelzpunkt auf 129 bis 130° erhöht. Die so darstellbaren neuen Basen besitzen in noch höherem Maasse als ihre Ausgangskörper die Eigenschaft, mit Harnsäure leicht lösliche Salze zu liefern.

Zur Darstellung von α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäurealkylamiden setzt H. Pauly (D. R. P. Nr. 109347) Dibromtriacetonamin bez. dessen Salze mit primären aliphatischen Aminen um. 1 Th. Dibromtriacetonaminbromhydrat wird mit der gleichen Menge 33proc. Methylamins in der Kälte übergossen, worin es sich in kurzer Zeit löst. Dann wird die neugebildete bromfreie Base aus der Lösung durch festes Alkali als ein in der Kälte erstarrendes Oel abgeschieden. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Aus Benzol-Petroläther krystallisirt das α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäuremethylamid in feinen Nädelchen, Schmelzpunkt 66 bis 67° unter vorhergehendem Sintern.

Zur Darstellung von n-Alkylderivaten der α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäurealkylamide lässt H. Pauly (D. R. P. Nr. 109 348) Halogenalkyle bez. analoge Alkylirungsmittel auf die α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäurealkylamide einwirken. 1 Th. α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäuremethylamid wird mit 1 Th. Jodmethyl und 3 Th. Methylalkohol übergossen 8 Tage sich selbst überlassen. Dann wird der Methylalkohol abgedunstet und der ölige Rückstand in Wasser gelöst; beim Versetzen mit Kali scheidet sich die neue Base als Brei feiner Nadeln ab. Das n-Methyl-α-tetramethylpyrrolin-β-carbonsäuremethylamid ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Aus Ligroïn krystallisirt es in langen seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 108 bis 109°. Das Jodhydrat der neuen Base bildet Nadeln, die ebenfalls in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Die Darstellung von n-Alkylderivaten der α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamide erhält H. Pauly (D. R. P. Nr. 109 349) durch Umsetzung der am Pyrrolidin-Stickstoff nicht substituirten Basen mit Jodalkylen. 1 Th. α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamid und 1 Th. Jodmethyl werden in 3 Th. Methylalkohol gelöst. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich ein wohlkrystallisirtes Jodmethylat ab, welches beim Versetzen mit Alkali das n-Methyl-α-tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamid liefert.

Zur Darstellung von Dialkylamiden der α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäure setzt H. Pauly (D. R. P.

Nr. 109 350) Dibromtriacetonamin bez. dessen Salze mit secundären aliphatischen Aminen um. 1 Th. Dibromtriacetonamin wird in die gleiche Gewichtsmenge 25proc. wässerigen Dimethylamins eingetragen, worin es sich nach kurzer Zeit löst. Dann wird die neue Base durch festes Kali als Oel abgeschieden. Zur Reinigung destillirt man sie mehrfach im Vacuum, wobei das α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäuremethylamid bei 13 mm und 130° übergeht. Das Destillat erstarrt alsbald zu Nadeln, die bei 43 bis 44° schmelzen. In ähnlicher Weise vollzieht sich die Reaction, wenn an Stelle von Dimethylamin andere secundäre aliphatische Amine angewendet werden. — Diese Dialkylamide der α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäure sollen zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden, da sie befähigt sind, mit der Harnsäure leicht lösliche Salze zu bilden.

Zur Darstellung von Condensationsproducten des Phenyldimethylpyrazolons mit primären aromatischen Aminen lässt E. Silberstein (D. R. P. Nr. 113 384) primäre aromatische Amine bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, wie Phosphoroxychlorid und Phosphorpentoxyd, auf Antipyrin einwirken. Gleiche Molecüle salzsaures Anilin, Antipyrin und Phosphoroxychlorid werden 2 Stunden auf etwa 250° erhitzt. Die nach dem Erkalten gelbe glasige Masse wird in verdünnter Salzsäure gelöst. Durch Verdünnung der klaren Lösung mit viel Wasser und Uebersättigen mit Alkalien fällt ein dickes Oel, welches bald krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und gibt kleine Nadeln vom Schmelzp. 124°. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol, Xylol leicht löslich. Sie ist eine schwache Base, da sie leicht löslich in verdünnten Säuren ist, aus welchen Lösungen sie durch Alkalien wieder abgeschieden wird. Sie enthält weder Chlor noch Sauerstoff, noch Phosphor. — Das gleiche Condensationsproduct konnte erhalten werden, wenn gleiche Molecüle Antipyrin, salzsaures Anilin und Phosphorpentoxyd gut gemischt im Oelbade etwa zwei Stunden bis auf 230 bis 250° erhitzt wurden. — Auf gleiche Weise wurde p-Toluidin mit Antipyrin condensirt, sowohl durch Phosphoroxychlorid als auch durch Phosphorpentoxyd. Das Reactionsproduct stellt in beiden Fällen kleine schwach gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 111° dar. Die neuen Verbindungen sollen zur Darstellung von Heilmitteln dienen.

Die Darstellung von Pyrrolinen aus Pyrrolen geschieht nach L. Knorr und P. Rabe (D. R. P. Nr. 116 335) durch Reduction mit Metallen und Mineralsäuren so, dass man zwecks Verhütung der Verharzung der Pyrrolbasen entweder die Base dem im Ueberschuss vorhandenen Reductionsmittel oder die Säure dem Gemisch der Pyrrolbase mit dem Metall allmählich zusetzt. In ein mit überschüssigem Zinkstaub versetztes Gemisch gleicher Theile 2,5-Dimethylpyrrol, Siedep. 169° (corr.) (Ber. deutsch. 18, 1565), und Wasser wird unter gutem Umschütteln in gelinder Wärme erst 20proc., dann rauchende Salzsäure allmählich eingetragen. Bei kleinen Mengen (etwa 20 g 2,5-Dimethyl-

pyrrol) ist die Reduction bereits nach 10 bis 15 Minuten beendet, was man daran erkennt, dass die saure Lösung keine Fichtenspanreaction mehr gibt. Die Reactionsmasse wird mit Natronlauge übersättigt und das stark basische Dimethylpyrrolin abgetrieben oder besser durch Aether extrahirt und durch Destillation gereinigt.

Zur Darstellung von Aminoglycolen lässt L. Knorr (D. R. P. Nr. 107 510) Glycid auf Ammoniak, sowie primäre und secundäre Aminbasen einwirken; sie sollen zur Herstellung von Morpholinbasen dienen. 1 Th. Glycid wird mit 100 Th. 25proc. Ammoniaklösung vermischt. Nach einigen Stunden wird die Lösung erst in einer Schale über freier Flamme, dann im Fractionskolben eingekocht und das nach dem Abtreiben von Ammoniak und Wasser hinterbleibende dicke Oel unter Minderdruck fractionirt, bis sich eine Zersetzung des Rückstandes im Destillirkolben bemerkbar macht. Es konnte in dieser Weise eine Fraction gewonnen werden, die von 235 bis 250° bei 320 mm Druck überging und bereits fast reines Aminopropandiol darstellte. Der Vorlauf enthielt nur wenig Base. Der Rückstand, der sich nicht ohne Zersetzung destilliren liess, enthielt dagegen neben der secundären und tertiären Base noch beträchtliche Mengen des Aminopropandiols, wie durch seine Verarbeitung auf Salze nachgewiesen werden konnte. Bei der zweiten Destillation des Aminopropandiols konnten folgende Siedepunkte festgestellt werden: 260 bis 265° (Thermometer bis 220° im Dampf) bei 739 mm Druck, 238 bis 239° (Thermometer bis 220° im Dampf) bei 325 mm Druck.

Zur Darstellung von Acidylderivaten der Leukothioninfarbstoffe behandelt G. Cohn (D. R. P. Nr. 113 721) die Doppelsalze aus Leukothioninfarbstoffen und Metallsalzen mit Säurechloriden oder Säureanhydriden bei Gegenwart von Pyridin oder einer anderen tertiären Base. 10 Th. Leukomethylenblauchlorzinkdoppelsalz werden mit 15 Th. Pyridin und 6 Th. Benzoylchlorid 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Aus der gelbbraunen Lösung wird dann durch Zusatz von Wasser ein klebriger Niederschlag ausgefällt, der nach Entfernung der Flüssigkeit mit verdünnter Natronlauge verrieben wird. Man erhält so das Benzoylleukomethylenblau in Form eines gelbweissen Pulvers in guter Ausbeute. Es wird zur Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst, aus dem Filtrat durch Ammoniak wieder ausgeschieden und nach dem Trocknen aus Benzol-Petroläther umkrystallisirt. Es bildet in reinem Zustand eine schwach gelbliche krystallinische Substanz vom Schmelzpunkte 162°, die in Alkohol und Aether schwer löslich ist. — Ganz analog wird Anisylleukomethylenblau gewonnen, indem man das Benzoylchlorid durch etwa 8 Th. Anisylchlorid ersetzt. Die neue Substanz bildet harte, bei 106 bis 107° schmelzende Krystalle. — Wendet man statt des Benzoylchlorids die gleiche Menge Acetanhydrid an, so erhält man Acetylleukomethylenblau mit seinen in der Patentschrift 103 147 beschriebenen Eigenschaften. — Acetyl- und Benzoylleukodimethyltoluthionin

bilden fast farblose, gut krystallisirte, beständige Körper. Sie können sowohl mit Hilfe des Zink- wie des Zinnsalzes aus dem Farbstoffe dargestellt werden. — Diese Verbindungen sollen Methylenblau zu medicinischen Zwecken ersetzen.

Condensationsproducte aus Alloxan und Phenolen. Nach C. F. Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 113 722) hat die weitere Ausarbeitung des Pat. 107 720 (J. 1899, 567) ergeben, dass bei einer Reihe von Phenolen die Condensation schon ohne Zusatz eines Condensationsmittels vor sich geht. — 21,4 k Alloxan werden in 20 *l* heissem Wasser gelöst und dann 11 k Resorcin zugegeben. Es entsteht eine klare Lösung, die schon nach wenigen Minuten das Condensationsproduct in Krystallen abscheidet. Zur Vervollständigung der Reaction wird noch einige Zeit gelinde am Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten entsteht ein dicker Krystallbrei. Das Product ist mit dem gemäss dem Pat. 107 720 dargestellten identisch. — Oder 21,4 k Alloxan werden in 20 *l* heissem Wasser gelöst und dann 12,6 k Pyrogallol zugegeben. Es entsteht eine klare Lösung, die beim Erkalten das bereits im Pat. 107 720 beschriebene Alloxanpyrogallol abscheidet. Die Ausführbarkeit des beschriebenen Verfahrens wurde ausserdem noch nachgewiesen für die Darstellung der Condensationsproducte aus Orcin und Alloxan, Phloroglucin und Alloxan, Oxyhydrochinon und Alloxan.

Nach dem ferneren Zusatzpat. Nr. 114 904 wurde gefunden, dass dasselbe Verfahren auch zur Einführung mehrerer Alloxanmolecüle in den Phenolkern benutzt werden kann, indem man die Mengenverhältnisse dementsprechend abändert. Bei manchen mehrwerthigen Phenolen, z. B. dem Orcin und Phloroglucin, erfolgt der Eintritt mehrerer Alloxanreste so leicht, dass auch bei Anwendung gleicher Molecüle der Componenten Gemische der Producte erhalten werden, die durch Zusammentritt von 1, 2 bez. 3 Alloxanmolecülen mit 1 Phenolmolecül entstanden sind. Am leichtesten lassen sich hier bei Anwendung von überschüssigem Alloxan die mit Alloxan vollständig substituirten Producte in reinem Zustande erhalten. Zu ihrer Bildung ist der Zusatz von Condensationsmitteln nicht erforderlich. Die so dargestellten Di- und Trialloxanphenole gleichen in ihren Eigenschaften den entsprechenden Monoalloxanphenolen, nur sind sie in Wasser noch leichter löslich. Sie sollen als Ausgangsmaterialien zur Darstellung pharmaceutischer Producte Verwendung finden. — 22 k Alloxan werden in 20 *l* heissem Wasser gelöst und dann 5,5 k Resorcin zugegeben. Es entsteht eine klare Lösung, die beim Erkalten allmählich zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach 15 Minuten werden die Krystalle abgesaugt und durch Umlösen aus wenig Wasser gereinigt. Es werden so derbe farblose Krystalle von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_4O_{10} + H_2O$ erhalten. Das Resorcindialloxan zersetzt sich allmählich beim Erhitzen über 200°. — 6,5 k Alloxan werden in 6 *l* heissem Wasser gelöst und dann 1,6 k Phloroglucin zugegeben. Es entsteht eine klare Lösung, die im Verlauf von 2 Tagen zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle

werden von der Lauge getrennt und zunächst in wenig kaltem Alkohol aufgenommen; dabei bleibt nur ein geringer Rückstand. Der Alkohol wird nun unter Ersatz mit wenig Wasser weggedampft. Beim Erkalten entsteht dann ein Brei von feinen Nadeln, das Phloroglucintrialloxan, von der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_{15}N_6 + H_2O$.

Zur Darstellung von Oxyphenyltartronsäuren spaltet man nach Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 115817) aus den gemäss Pat. 107720 erhaltenen Condensationsproducten von Phenolen und Alloxan den Harnstoff durch Erhitzen mit Alkali ab. Es werden z. B. 10 Th. Phenolalloxan in 25 Vol.-Theile 10fach Normalkalilauge, die auf dem Wasserbad erwärmt sind, unter Rühren eingetragen. Das Phenolalloxan geht hierbei rasch in Lösung, während gleichzeitig unter Aufschäumen Ammoniak entweicht. Die klare Flüssigkeit wird nun unter Rühren mehrere Stunden erwärmt, bis der Geruch nach Ammoniak nahezu verschwunden ist. Durch vorsichtiges Ansäuern mit Schwefelsäure in der Kälte und öfteres Extrahiren der sauren Lösung mit Aether wird die freie p-Oxyphenyltartronsäure isolirt. Sie bleibt beim vorsichtigen Verdampfen des Aethers als rasch krystallisirendes farbloses Oel zurück. Zur Reinigung wird sie in wenig Aether bei Zimmertemperatur aufgenommen und mit Benzol ausgefällt. Sie bildet farblose Nädelchen, die bei 118 bis 120° unter Gasentwickelung schmelzen. Zweckmässiger isolirt man jedoch die p-Oxyphenyltartronsäure als neutrales Kalisalz. Zu dem Zwecke säuert man die nach dem Verjagen des Ammoniaks erhaltene stark alkalische Lösung mit Essigsäure an und versetzt die zuvor etwas eingeengte Lösung mit Alkohol. Dadurch wird das neutrale Kalisalz in Form feiner farbloser Kryställchen von der Zusammensetzung $C_9H_6O_6K_2$ ausgefällt, während das Kaliumacetat gelöst bleibt. — 10 Th. Alloxanguajacol werden in 22 Vol.-Theile 10fach Normalkalilauge, die auf dem Wasserbade erwärmt sind, unter Rühren eingetragen und die Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniaks erwärmt. Säuert man nun mit Essigsäure an und versetzt die zuvor etwas eingeengte Lösung mit Alkohol, so wird das neutrale Kalisalz als feine Nädelchen von der Zusammensetzung $C_{10}H_8O_7K_2$ ausgefällt. Die freie Säure lässt sich der in der Kälte mit Mineralsäure angesäuerten Lösung des Salzes durch Aether entziehen. Beim vorsichtigen Verdampfen des Aethers bleibt ein krystallinisch erstarrender Syrup zurück. — 10 Th. Alloxan-p-Kresol werden in 25 Vol.-Theile 10fach Normalkalilauge eingetragen und die entstandene Lösung am Wasserbade möglichst stark eingedampft, bis sich bereits in der Hitze Krystalle abscheiden. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallkuchen, der gut abgesaugt und abgepresst wird. Man erhält so das Kalisalz als alkalisch reagirende, schwach gelbliche Krystallmasse. Die Oxyphenyltartronsäuren sollen als Ausgangsmaterial für die Darstellung pharmaceutischer Präparate dienen.

Die Darstellung von 7-Methylharnsäure und deren Alkylderivaten gemäss Patent 105345 wird von Boeh-

ringer & Söhne (D. R. P. Nr. 109 665) dahin abgeändert, dass man an Stelle der fertig gebildeten 7-Oxymethylenharnsäuren Harnsäure selbst oder deren Alkylderivate bei Gegenwart von Formaldehyd der Reduction unterwirft. 40 Vol.-Theile conc. Salzsäure werden mit 6 Vol.-Theilen einer 40proc. Formaldehydlösung versetzt und bei 0° mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. In diese Lösung trägt man 5 Th. Harnsäure und 15 Th. granul. Zinn ein und lässt die Reduction zunächst unter stetigem Rühren während etwa 24 Stunden bei 0° vor sich gehen und beendet sie durch etwa 12stündiges Erwärmen auf 80 bis 90°. Die Reductionsflüssigkeit wird nun noch heiss mit dem gleichen bis $1^1/_2$fachen Volumen warmen Wassers verdünnt, von unverbrauchtem Zinn oder ungelöster Harnsäure filtrirt und erkalten gelassen. Hierbei krystallisirt der grösste Theil der entstandenen (7)-Methylharnsäure in glänzenden Nädelchen fast völlig rein aus, während der Rest aus dem Filtrate nach Verjagen der Salzsäure durch Eindampfen und Wiederaufnehmen des syrupösen Rückstandes mit Wasser gewonnen wird. — 10 Th. (3)-Methylharnsäure werden mit einer Mischung von 100 Vol.-Theilen conc. Salzsäure (spec. Gew. 1,19) und 5 Vol.-Theilen 40proc. Formaldehydlösung übergossen, mit 40 Th. granul. Zinn versetzt und das Ganze zunächst bei Zimmertemperatur gut durchgerührt während 6 bis 7 Stunden, dann zur Vervollständigung der Reduction noch etwa 3 Stunden unter fortgesetztem Rühren auf 70 bis 80° erwärmt. Man verdünnt nun mit ungefähr dem doppelten Volumen Wasser und lässt erkalten. Die ausgeschiedene (3,7)-Dimethylharnsäure wird von beigemengtem Zinn durch Auskochen mit verdünntem Ammoniak getrennt und aus dieser Lösung nach Behandlung mit Kohle durch Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure in reinem Zustande erhalten.

Die Darstellung sauerstoffärmerer Basen aus alkylirten Xanthinen geschieht nach Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 108 577) durch elektrolytische Reduction in saurer Lösung. 1 Th. Caffeïn wird in 2,5 Th. conc. Schwefelsäure und 2,5 Th. Wasser gelöst und in einer als Kathodenraum dienenden Thonzelle unter Anwendung von Bleielektroden mit einer ungefähren Stromdichte (an der Kathode) von 15 Ampère auf 1 qdm elektrolisirt. Der Anodenraum wird mit 50proc. Schwefelsäure beschickt, die Temperatur durch Wasserkühlung auf 20 bis 30° gehalten. Bei Anwendung einer Kathode von etwa 165 qcm Oberfläche auf 100 g Substanz ist die Reduction nach 4 Stunden in der Hauptsache beendet; es ist alsdann nicht zweckmässig, sie weiter zusammenzuführen. Die Reductionsflüssigkeit wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit gelöschtem Kalk schwach alkalisch gemacht und vom Gyps abgesaugt. Das Filtrat wird event. nach vorausgegangener Concentration im Vacuum mit Chloroform ausgeschüttelt; beim Verdampfen des letzteren bleibt das Desoxycaffeïn als schwach gelb gefärbte Krystallmasse zurück. — Zur Reinigung wird ein Theil der (am besten im Vacuum) bei 60 bis 100° scharf getrockneten Masse in zwei Theilen 10proc. Salzsäure gelöst, die Lösung einige Male mit

geringen Mengen Chloroform ausgeschüttelt, dann alkalisch gemacht und wieder mit Chloroform ausgeschüttelt. Diese Chloroformlösung hinterlässt beim Abdunsten das Desoxycaffeïn in reinem Zustande und einer Ausbeute von etwa 70 Proc. des angewendeten Caffeïns. Das Desoxycaffeïn krystallisirt bei Gegenwart von Wasser mit einem Molecül Krystallwasser, welches im Vacuum über Schwefelsäure, rascher beim Erhitzen auf 100° entweicht. Der wasserfreien Substanz kommt die Formel $C_8H_{12}N_4O$ zu, ihre Entstehung aus Caffeïn vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_8H_{10}N_4O_2 + 2H_2 = C_8H_{12}N_4O = H_2O.$$

Das Desoxycaffeïn schmilzt wasserfrei bei 147 bis 148°, ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, schwerer in Essigäther, kaum in Aether. Das gut krystallisirende, in Wasser sehr leicht lösliche Hydrochlorat wird aus der Lösung der Base in Chloroform durch gasförmige Salzsäure leicht als weisse Krystallmasse erhalten. — 1 Th. Theobromin wird in 5 Th. conc. Schwefelsäure und 5 Th. Wasser gelöst und in einer Thonzelle als Kathodenraum unter Anwendung von Bleielektroden mit einer ungefähren Stromdichte an der Kathode von von 15 Ampère auf 1 qdm elektrolysirt. — Der Anodenraum wird mit 50proc. Schwefelsäure beschickt, die Temperatur durch Wasserkühlung auf 20 bis 30° gehalten. Bei Anwendung einer Kathode von 330 qc Oberfläche auf 100 g Substanz ist die Reduction nach $2^1/_2$ bis 3 Stunden beendet. Die Reactionsflüssigkeit wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, etwa $^9/_{10}$ der vorhandenen Schwefelsäure mit Baryumcarbonat neutralisirt, das Baryumsulfat gut abgesaugt und das Filtrat mit Natron schwach alkalisch gemacht. Das Desoxytheobromin fällt direct als farblose Krystallmasse aus, welche aus heissem Wasser umgelöst wird. Die Ausbeute beträgt an reinem wasserfreien Product etwa 60 Proc. vom angewendeten Theobromin. Das Desoxytheobromin krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung beim Erkalten mit 2 Molecülen Krystallwasser, welche bei 100° rasch entweichen. Der wasserfreien Substanz kommt die Formel $C_7H_{10}N_4O$ zu; sie schmilzt bei 215°, ist sehr leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser. Zur Darstellung des gut krystallisirenden Hydrochlorats löst man wasserhaltiges Desoxytheobromin in 5 Th. Alkohol durch Erwärmen und versetzt mit etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure. Das Hydrochlorat fällt dann vollständig als Krystallmasse aus. Die dargestellten Producte sollen als Genussmittel und als Arzneimittel dienen.

Verfahren zur Darstellung von Derivaten des (3^1)-Hydroxycaffeïns aus dem nach Patent 105050 erhältlichen $(3^1,8)$-Dichlorcaffeïn besteht nach Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 111312) in dem Einwirkenlassen von Alkoholen auf Dichlorcaffeïn und nachfolgender Reduction oder Behandlung mit Alkalilauge oder mit Ammoniak. Es ist z. B. zur Darstellung von (3^1)-Methoxy-(8)-chlorcaffeïn nicht nöthig, von krystallisirtem $(3^1,8)$-Dichlorcaffeïn

auszugehen, sondern man kann zu seiner Herstellung den Syrup ververwenden, welcher nach Pat. 105 050 zur Herstellung des krystallisirten (3¹,8)-Dichlorcaffeïns dient, indem man ihn mit etwa der 20fachen Menge absoluten Methylalkohols während 5 bis 6 Stunden unter Rückfluss kocht. Man destillirt den Alkohol völlig ab, nimmt den Rückstand mit Aether auf, wäscht mit Wasser zur Entfernung der Salzsäure und dampft den Aether ein; der syrupöse Rückstand wird mit wenig Methylalkohol übergossen und beginnt dann nach einiger Zeit krystallinisch zu erstarren. Die Krystallmasse wird nun aus Methylalkohol umgelöst und so (3¹)-Methoxy-(8)-chlorcaffeïn in feinen glänzenden, meist asbestartig verfilzten Nädelchen erhalten. Sie geben für die Formel $C_9H_{11}N_4O_2Cl$ stimmende Analysenzahlen. (3¹)-Methoxy-(8)-chlorcaffeïn schmilzt bei 129 bis 130°; es gibt mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chlorwasser stark die Murexidprobe und löst sich leicht in siedendem Wasser, heissem Alkohol, Benzol, Aceton, Essigäther, Chloroform, ferner löst sich die Substanz in rauchender Salzsäure. Erwärmt man diese Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade, so tritt Zersetzung ein, indem sich unter Abspaltung von Chlormethyl und Formaldehyd Chlorparaxanthin bildet, welches sich in derben farblosen Prismen abscheidet. — Wird 1 Th. (3¹)-Methoxy-(8)-chlorcaffeïn mit 2 Th. Zinkstaub, 20 Th. Wasser und 1 Vol.-Theil conc. Ammoniaklösung im geschlossenen Gefässe während 4 bis 5 Stunden unter Bewegung der Masse auf 105 bis 110° erhitzt, so tritt vollständige Reduction zu (3¹)-Methoxycaffeïn ein; zu dessen Isolirung wird heiss vom Zinkstaub filtrirt und das eingeengte Filtrat wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand wird aus Benzol umgelöst und so das (3¹)-Methoxycaffeïn in glänzenden farblosen Prismen oder in feinen verfilzten Nädelchen erhalten. Sie besitzen nach dem Trocknen bei 105° die Zusammensetzung $C_9H_{12}N_4O_3$. Sie schmelzen bei 121 bis 123° und sublimiren beim höheren Erhitzen theilweise unzersetzt; sie geben mit Chlorwasser die Murexidprobe. (3¹)-Methoxycaffeïn ist leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und wird am besten aus warmem Aether oder siedendem Ligroïn umgelöst. Aus der wässerigen Lösung wird es durch conc. Alkalilaugen in feinen Nädelchen gefällt. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird (3¹)-Methoxycaffeïn in Paraxanthin übergeführt.

Zur Darstellung von wasserlöslichen, reducirend wirkenden Erdalkali- und Schwermetallsalzen der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe entstehenden, sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltenden Säuren neutralisirt O. Helmers (D. R. P. Nr. 112 630) die Lösungen der freien Säuren oder ihrer Ammoniaksalze mit dem entsprechenden Oxyd, Hydroxyd oder Carbonat und dampft die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Masse der unlöslichen Salze abfiltrirt und das Filtrat ein. Die gewonnenen Salze sollen zum Löslichmachen der Kohlenwasserstoffe, Phenole, ätherischen Oele u. s. w. in Wasser verwendet

werden. — Die Lösung von 1 k des durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Seefelder Mineralöl erhaltenen sulfonirten Productes in 3 k Wasser wird erwärmt und unter beständigem Umrühren allmählich mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Der Uebergang der grünen Farbe des sulfonirten Productes in eine gelbbraune zeigt deutlich den Eintritt der Neutralisation an. Die neutralisirte Masse wird hierauf der Ruhe überlassen, dann die braune Flüssigkeit von dem Bodensatze abgegossen, filtrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Als Rückstand hinterbleibt das Barytsalz der Sulfosäure als eine gelbbraune, leicht pulverisirbare, kaum hygroskopische, bitter schmeckende Masse, die sich in Wasser leicht und klar mit gelblicher Farbe löst. Durch Auflösen des Barytsalzes in wenig Wasser und Versetzen der Lösung mit der dem Baryt entsprechenden Menge Schwefelsäure erhält man eine Lösung der freien Sulfosäure, die nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Baryumsulfats beim Eindampfen des Filtrats als grüngefärbte, hygroskopische Masse zurückbleibt.

Anwendung des Verfahrens auf schwefelfreie Mineralöle, Harzöle oder ähnliche Kohlenwasserstoffe. Nach Helmers (D. R. P. Nr. 114 393) wird das Einwirkungsproduct von 1 k rauchender Schwefelsäure auf 1 k Harzöl in Wasser gegossen und mit Kalkmilch neutralisirt, dann die Flüssigkeit vom Bodensatz abgezogen, filtrirt, das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt und bis fast zur Trockne verdampft. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird hierauf mit etwa dem doppelten Volumen Spiritus versetzt, nach einiger Zeit vom ausgeschiedenen Calciumsulfat abfiltrirt, das Filtrat vom Spiritus befreit und zur Trockne verdampft. Der Rückstand, das Kalksalz der Harzölsulfosäure, lässt sich leicht zu einem bräunlichen, in Wasser leicht löslichen Pulver zerreiben. Dasselbe enthält 12 Proc. Schwefel und 7,5 Proc. Calcium. Zur Gewinnung der freien Säure wird das Kalksalz in alkoholhaltiger Lösung mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Calciumsulfat abfiltrirt, das Filtrat vom Spiritus befreit und die Lösung möglichst zur Trockne gebracht. Die so gewonnene Säure stellt eine dunkelgefärbte, dickflüssige, sehr hygroskopische Masse dar.

Darstellung in wässeriger Lösung haltbarer Schwermetallsalze durch Oxydation der nach Pat. 112 630 gewonnenen Säuren und Neutralisation des Oxydationsproductes mit dem entsprechenden Metalloxyd. Nach Helmers (D. R. P. Nr. 114 394) wird $^1/_2$ k des nach Pat. 112 630 erhaltenen löslichen Kalksalzes aus Ichthyolsulfosäure in 1,5 *l* Wasser gelöst, die Lösung mit 350 g concentrirter Schwefelsäure versetzt und vom ausgeschiedenen Gyps abfiltrirt. Zu dem Filtrat setzt man allmählich unter Kühlung eine Lösung von 150 g Chromsäure hinzu und lässt über Nacht stehen; am nächsten Morgen ist sämmtliche Chromsäure reducirt. Die Flüssigkeit wird dann mit Kalkhydrat bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt, vom Niederschlag abgepresst, mit Kohlensäure gesättigt, auf ein kleines Volumen ein-

gedampft und filtrirt. Das Filtrat enthält das Kalksalz, aus dem durch Zufügen der berechneten Menge Schwefelsäure die Säure in Freiheit gesetzt wird. Der noch gelöste Gyps wird durch Zusatz von Alkohol ausgeschieden. Neutralisirt man jetzt die Säure mit Quecksilberoxyd, so erhält man die Lösung eines Quecksilbersalzes, die sich beim weiteren Verdünnen trübt, unter Ausscheidung eines bräunlichen Niederschlages, wahrscheinlich von der Bildung basischer Salze herrührend. Die Doppelsalze zeigen diese Eigenschaft, sich beim Zusatz von Wasser zu ihren Lösungen zu trüben, in geringem Grade. — Zur Darstellung eines gut löslichen Quecksilbersalzes wird die Lösung der freien Säure z. B. zunächst mit etwa der Hälfte der zur vollständigen Neutralisation der Säure erforderlichen Menge Ammoniak versetzt, hierauf die Lösung mit Quecksilberoxyd in geringem Ueberschuss digerirt, das Filtrat im Vacuum eingedampft, der Rückstand getrocknet und zerrieben. Das so erhaltene Quecksilberammoniakdoppelsalz ist ein braunes hygroskopisches Pulver, das 16,5 Proc. Quecksilber neben $3^1/_3$ Proc. Ammoniak und 16,5 Proc. Schwefel enthält. Diese Metallsalze eignen sich in hervorragendem Maasse als Desinfectionsmittel.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 114 395 werden die gemäss Pat. 112 630 dargestellten Säuren durch die gemäss Pat. 114 393 erhaltenen Säuren ersetzt.

Die Darstellung monomolecularer Säurederivate des Eugenols und Isoeugenols nach dem Verfahren des Pat. 103 581 geschieht nach E. Merck (D. R. P. Nr. 109 445) unter Verwendung einer organischen Base, vorzugsweise des Pyridins, als Condensationsmittel. In ein Gemisch von 100 k Eugenol oder Isoeugenol und 80 k Essigsäureanhydrid lässt man unter Kühlung und Rühren 60 k wasserfreies Pyridin langsam zufliessen. Die Reaction ist bald nach dem Eintragen beendet. Man verdünnt dann mit Wasser und isolirt das gebildete Product, Acetyleugenol oder Acetylisoeugenol, nach bekannten Methoden. Die Producte werden sogleich rein und in quantitativer Ausbeute erhalten. — In ein Gemisch von 100 k Eugenol bez. Isoeugenol, 60 k Pyridin und 20 k Eisessig lässt man unter guter Kühlung und Rühren 80 k Essigsäureanhydrid langsam zufliessen. Die Reaction geht in glatter Weise vor sich und ist kurz nach dem Eintragen des Anhydrids beendet. Die Aufarbeitung geschieht in bekannter Weise.

Verfahren zur Herstellung von ψ-Tropin aus Tropinon von E. Merck (D. R. P. Nr. 115 517) besteht darin, dass man das Product der elektrolytischen Reduction des Tropinons aus der alkalischen oder alkalisch gemachten Lösung mit Aether extrahirt und aus dem auf kleines Volumen eingedampften Extract das ψ-Tropin auskrystallisiren lässt, während das Tropin als in Aether leichter löslich in Lösung bleibt. Die besten Ausbeuten an ψ-Tropin (etwa 50 Proc. des angewandten Tropinons) werden bei der Reduction in saurer, zweckmässig schwach saurer Lösung erhalten. Jedoch trifft auch für alkalische Lösungen die Angabe des Pat. 96 362, dass Tropin das einzige

Product der elektrolytischen Reduction von Tropinon sein soll, nicht zu. So erhält man, wenn man Tropinon genau nach dem in der erwähnten Patentschrift angegebenen Ausführungsbeispiel reducirt, eine Ausbeute von 21 Proc. ψ-Tropin. In allen Fällen, sei es, dass man in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung arbeitet, ist die Reduction des Tropinons eine so gut wie vollständige. Nur ist es bisher noch nicht gelungen, die Bildung des Tropins zu Gunsten des ψ-Tropins vollständig zurückzudrängen. Die Trennung des ψ-Tropins von dem Tropin geschieht am besten durch Eindampfen der leicht sauren (bez. angesäuerten) Kathodenlaugen, Uebersättigung mit Kalium- oder Natriumhydroxyd, Ausäthern der alkalischen Lösung und Eindampfen des getrockneten ätherischen Extractes auf ein geringes Volumen. Das ziemlich schwer in Aether lösliche ψ-Tropin scheidet sich dann beim Stehen schön krystallisirt in schon fast ganz reinem Zustande ab. Es werden z. B. 25 g Tropinon mit 11 g concentrirter Schwefelsäure in Wasser auf 180 cc gelöst und in den durch ein Diaphragma abgetrennten Kathodenraum eines Elektrolysirapparates gebracht, in dessen Anodenraume sich eine ungefähr im Verhältniss 1:10 verdünnte Schwefelsäure befindet. Als Elektroden dienen zweckmässig Bleibleche. Man elektrolysirt mit einer Stromdichte von 1,2 Amp./qdm bei 3,5 bis 4 Volt, jedoch sind auch höhere und niedere Stromdichten und Spannungen verwendbar. Eine Wasserstoffentwickelung tritt an der Kathode erst nach Durchgang der für die Reduction des gesammten Tropinons theoretisch erforderlichen Amp.-Stunden auf. Nach beendeter Reduction wird das gebildete ψ-Tropin in der oben beschriebenen Weise isolirt.

Die Morphoxylessigsäure, welche die Zusammensetzung $C_{17}H_{18}NO_2CH_2COOH$ besitzt, wirkt nach Knoll & Cp. (D. R. P. Nr. 116806) ähnlich wie das Morphin narkotisch, ist aber wesentlich, etwa um das 50fache, ungiftiger; sie erscheint daher geeignet zur medicinischen Verwendung. Die Morphoxylessigsäure stellt eine in Nadeln schön krystallisirende Substanz von neutraler Reaction dar; sie ist im Wasser leicht löslich. Der Körper bildet sowohl mit Alkalien und Metalloxyden, als mit Säuren meist schön krystallisirende Salze und vermag auch vermöge seiner Carboxylgruppe vielfältige Umsetzungen einzugehen. 30 g wasserfreies Morphin werden in absolut alkoholischer Kalilauge von 5,9 g Kaligehalt gelöst und mit 14 g neutralem monochloressigsaurem Kali unter Zusatz von 600 cc absolutem Alkohol 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Während der Reaction scheidet sich Chlorkalium aus. Nach dieser Zeit versetzt man die erhaltene Lösung noch warm mit alkoholischer Salzsäure, bis alles Kali als Chlorkalium ausgefällt ist, und fügt nach dem Abfiltriren zum erkalteten Filtrat so lange absoluten Aether, bis etwa eine Trübung entsteht. Im Laufe einiger Stunden scheidet sich die Morphoxylessigsäure in schönen weissen Nädelchen ab. Sie kann unter Umständen, z. B. bei längerem Stehenlassen ihrer alkoholischen Lösung in der Hitze, mit einer grösseren oder kleineren Menge eines Condensationsproductes, vermuthlich ihres

Laktons, vermengt sein. Letzteres entsteht aus der Morphoxylessigsäure auch direct, z. B. durch Kochen derselben mit Alkohol. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen zersetzt sich die Substanz unter Schäumen bei etwa 192°.

Chininphosphorsäureester erhalten die Vereinigten Chininfabriken, Zimmer & Cp. (D. R. P. Nr. 115 920), indem sie Chinin und Phosphoroxychlorid direct oder besser in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst auf einander einwirken lassen nach der Gleichung:

$$6C_{20}.H_{24}N_2O_2 + POCl_3 = (C_{20}H_{23}N_2O_2)_3.PO + 3C_{20}H_{24}N_2O_2HCl.$$

Man verfährt zweckmässig so, dass man 19,5 k Chinin (6 Mol.) mit 80 k Benzol mengt, 1,55 k (1 Mol.) oder einen kleinen Ueberschuss Phosphoroxychlorid zufügt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Benzols wird der Rückstand in einer verdünnten Säure, z. B. Salzsäure, gelöst oder auch direct der Benzollösung durch Schütteln mit einer Säure entzogen und die Lösung durch ein Alkali gefällt. Durch Behandlung mit Alkohol kann man den Niederschlag von etwa noch vorhandenem, der Reaction entgangenem Chinin befreien, da dies im Alkohol leicht löslich ist, während das Phosphorylchinin als Pulver zurückbleibt. Durch Krystallisiren aus Chloroform kann letzteres gereinigt werden.

Substitutionsproducte des Chininkohlensäureamids können nach Angabe derselben Chininfabriken (D. R. P. Nr. 109 259) durch Einwirkung von Chinin auf substituirte Isocyanate oder auf substituirte Carbaminsäurechloride gewonnen werden. Zur Darstellung von Chininkohlensäureanilid (Phenylcarbaminsäurechininäther) wird wasserfreies Chinin mit einem kleinen Ueberschuss Phenylisocyanat kurze Zeit auf 190° erwärmt, wobei es sich zu einer bräunlichen Flüssigkeit löst, welche beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarrt. Letztere wird fein zerrieben, mit verdünnter Säure, z. B. Schwefelsäure, behandelt, wobei sich das nach der Gleichung

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_6H_5.NCO = CO<\begin{matrix}O.C_{20}H_{23}N_2O\\NH.C_6H_5\end{matrix}$$

gebildete Chinincarbonsäureanilid löst. Aus der sauren Lösung wird es durch Alkalien als weisses Pulver abgeschieden, welches in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sehr leicht, in Ligroïn und Wasser schwer löslich ist. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf, bei etwa 100° ist der amorphe Körper vollkommen geschmolzen. Das Präparat ist geschmacklos, doch macht sich ein etwas bitterer Nachgeschmack bemerklich. Mit Säuren bildet das Präparat Salze, das Salicylat ist in Aether sehr leicht löslich. — Zur Darstellung von Chininkohlensäurephenetidid (Paraäthoxyphenylcarbaminsäurechininäther) trägt man, um zunächst eine Benzollösung des Paraäthoxyphenylcarbaminsäurechlorids zu erhalten, in eine Lösung von 2 Mol. Phenetidin in Benzol unter guter Kühlung 1 Mol. in Benzol gelöstes Phosgen ein. Nach der Gleichung

$$2C_6H_4.(OC_2H_5).NH_2 + COCl_2 =$$
$$C_6H_4(OC_2H_5)NH.COCl + C_6H_4(OC_2H_5)NH_2.HCl$$

bildet sich Paraäthoxyphenylcarbaminsäurechlorid, welches gelöst bleibt, während salzsaures Phenetidin abgeschieden wird. Von diesem wird abfiltrirt und dem Filtrate 2 Mol. Chinin zugesetzt, welche unter Erwärmen in Lösung gehen, indem sich nach der Gleichung

$$C_6H_4(OC_2H_5 . NH . COCl + 2C_{20}H_{24}N_2O_2 = CO\genfrac{<}{}{0pt}{}{OC_{20}H_{23}N_2O}{NH . C_6H_4 . OC_2H_5} + C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl$$

die gewünschte Verbindung bildet. Das entstandene salzsaure Chinin scheidet sich beim Erkalten ab und wird abfiltrirt. Das Filtrat wird zunächst mit Wasser, sodann mit einer verdünnten Säure, z. B. Schwefelsäure, durchgeschüttelt, welch letztere das Phenetidid aufnimmt. Aus der sauren Lösung kann es durch Ammoniak gefällt werden. Es stellt ein weisses, fast geschmackloses Pulver dar, welches sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Ligroïn und Wasser löst. Gegen Säuren ist es ziemlich beständig, dagegen kann es durch Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge völlig in Chinin und Phenetidin gespalten werden. — Ebenso wie das Chinin reagiren auch die anderen Chinarindenalkaloide. Als Beispiel sei das Cinchonidinkohlensäurephenetidid angeführt, welches aus Cinchonidin in genau gleicher Weise wie das Chininkohlensäurephenetidid aus Chinin dargestellt werden kann. Das Cinchonidinkohlensäurephenetidid ist ein krystallinisches weisses, geschmackloses Pulver, welches Salze bildet und die Zusammensetzung

$$CO\genfrac{<}{}{0pt}{}{O . C_{19}H_{21}N_2}{NH . C_6H_4 . OC_2H_5}$$

besitzt. Die erwähnten Verbindungen bez. ihre Salze sollen in der Medicin verwendet werden. Sie sind nicht allein geschmacklos, sondern vereinigen in sich auch die guten Eigenschaften des Chinins und die antipyretischen und antineuralgischen Wirkungen der Amidophenolderivate, z. B. des Paraphenetidins.

Neuere Arzneimittel. A. Einhorn (Lieb. Ann. 311, 26 u. 154) bespricht die Constitution der anästhesirenden Mittel.

Javol ist nach Aufrecht (Pharmzg. 44, 790) ein mit grosser Reclame in den Handel gebrachtes Kopf- und Haarwasser von stark alkalischer Reaction, während eine beigefügte Broschüre ein Gutachten eines „beeidigten Handels-Chemikers" bringt, worin die vollkommen neutrale Reaction des Javol betont wird. Die Untersuchung ergab: Fettsäuren 1,04, Extractivstoffe 1,68, Alkohol 17,12, Wasser 74,98, ätherisches Oel 5,0, Mineralstoffe 0,18 Proc. Die Asche war stark alkalisch und bestand fast ausschliesslich aus Kaliumcarbonat, das ätherische Oel war Citronenöl. Eine Mischung aus etwa 1 g Talg, 5 g Citronenöl, 15 bis 20 g Chinatinctur, 0,2 g Kaliumcarbonat und Wasser ad 100 g dürfte ungefähr dem Javol entsprechen.

Verfahren zur Herstellung einer hochgiftigen und immunisirenden Substanz aus Tuberkelbacillen bez. Tuberkelbacillenculturen von E. Behring und W. G. Ruppel

(D. R. P. Nr. 108516) besteht in der Darstellung einer in den Tuberkelbacillen entdeckten säureartigen Substanz, der Tuberculinsäure, und deren salzartiger Verbindungen, des tuberculinsauren Tuberculosamins bez. tuberculinsauren Albumins. Mucinfrei gewaschene, dann getrocknete und zerkleinerte Tuberkelbacillen werden mit Wasser ausgelaugt. Aus der durch Centrifugiren von den Bacillen befreiten klaren Flüssigkeit wird das tuberculinsaure Tuberculosamin mittels Essigsäure oder Mineralsäuren ausgefällt. Aus dem Filtrate dieser Fällung schlägt salzsäurehaltiger Alkohol die Tuberculinsäure nieder. Der zuerst gewonnene Niederschlag (das tuberculinsaure Tuberculosamin) kann durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Tuberculosaminsulfat übergeführt werden. Zur gründlicheren Reinigung kann man diese Substanz dann noch in das pikrinsaure Salz verwandeln. Aus dem Sulfat erhält man die freie Base (Tuberculosamin) durch Behandeln des Sulfates mit Barytwasser. Laugt man die bereits mit Wasser extrahirten Bacillen mit sehr verdünnter Sodalösung aus, so fällt aus diesen Lösungen essigsäurehaltiger Alkohol eine Eiweissverbindung der Tuberculinsäure (tuberculinsaures Albumin) aus. Die immunisirende bez. giftige Wirkung der drei Substanzen wächst in der Reihenfolge: Säure, Salz, Base, d. h. am schwächsten wirkt die Tuberculinsäure, am stärksten das Tuberculosamin.

Herstellung von Tuberculosetoxin durch fractionirte Auslaugung von Tuberkelbacillen. Nach E. Merck (D. R. P. Nr. 108593) gestatten die bisher angewendeten Verfahren, Tuberculosetoxin herzustellen, keine vollständige Auslaugung der Tuberkelbacillen. Dies trifft auch für das im Pat. 101255 beschriebene Verfahren zu. Um eine möglichst grosse Ausbeute zu erhalten, ohne dabei das Toxin durch die Anwendung hoher Temperaturen zu schädigen, werden entfettete und mittels Natronlauge von Mucin befreite, zerkleinerte Tuberkelbacillen mit einem Auslaugungsmittel, z. B. Wasser, stundenlang bei 35° extrahirt, die abgegossene Flüssigkeit wird aufbewahrt. Alsdann wird der Rückstand in derselben Weise bei 40° ausgelaugt und dieser Auszug mit dem zuerst erhaltenen vereinigt. So fährt man fort bis zu 100°. Sämmtliche Auszüge werden vereinigt und können in der Kälte bei Luftleere concentrirt werden.

Desinfection mit Formaldehyd. Nach Angabe der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 107243) mündet die aus einem mit Formalin gefüllten Druckbehälter gespeiste Zerstäuberdüse in ein die Feuergase fortleitendes Rohr. Die innerhalb dieses Rohres unter Druck ausströmende Formaldehydlösung saugt die Feuergase heran, welche ihrerseits eine Erhitzung und Vergasung der zerstäubten Formaldehydlösung bewirken.

Lässt man nach Angabe derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 107244) auf ein Gemisch von polymerem Formaldehyd, z. B. Paraformaldehyd, und gebranntem Kalk, welches Gemisch auch in Form gepresster Stücke verwendet werden kann, Wasser einwirken, oder löscht man gebrannten Kalk mit einer wässerigen Formaldehydlösung ab, so wird durch die er-

zeugte Wärme nicht nur Formaldehydgas entwickelt, sondern es entweicht auch ein grosser Theil des überschüssig beigefügten Wassers als Dampf. Dadurch wird der zu desinficirende Raum rasch mit der erforderlichen Formaldehydmenge angefüllt und ihm gleichzeitig eine grosse Menge Wasserdampf zugeführt. Das Verfahren bedarf zu seiner Ausführung weder einer besonderen Vorrichtung noch einer eigenen Heizquelle, es ermöglicht die genaue Dosirung des Desinfectionsmittels und verursacht nur geringe Kosten.

Nach D. R. P. Nr. 110 710 soll Formaldehydlösung verwendet werden.

Nach D. R. P. Nr. 111 592 ist der Apparat des Hauptpatentes (Nr. 96 671) derart abgeändert, dass der Paraformaldehydbehälter ganz oder nur in seinem unteren Theile durchbrochen ist. Der Boden des Behälters kann aus zwei über einander angebrachten Drahtnetzen bestehen.

Nach dem ferneren Zusatzpat. Nr. 111 231 ist der Paraformaldehydbehälter durch ein Rohr oder mehrere durchbrochen, die oben durch eine Kappe überdacht sind. Durch die Rohre und die Kappen sind die Heizgase gezwungen, sich innig mit den Formaldehydgasen zu mischen.

Desinfection mit Formaldehyd. Der Apparat von E. Schneider (D. R. P. Nr. 110 635) unterscheidet sich dadurch von den in den Pat. 99 031 u. 101 192 beschriebenen Apparaten, dass hier der Formalinbehälter in den Dampfraum des Wasserbehälters hinabhängt. Ferner tauchen in den Formalinbehälter Rohre derart hinein, dass die Wasserdämpfe das Formalin durchstreichen müssen. Hierdurch wird der Formalinbehälter auf allen Seiten vom Dampfe umspült, während aus dem Apparate ein Gemisch von Formaldehyd- und Wasserdämpfen ausströmt.

Desinfectionsverfahren. Nach R. Walther (D. R. P. Nr. 106 726) wird Formaldehyd mit Glycerin versetzt und verstäubt.

Verfahren zur Darstellung eines in Wasser unlöslichen Condensationsproductes aus Saligenin und Gerbsäuren von L. Sell (D. R. P. Nr. 111 963) besteht darin, dass man Saligenin bez. Salicin auf solche Gerbstoffe, welche beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Gerbsäuren, Glykose u. s. w. gespalten werden, in verdünnter, beispielsweise 5proc. Mineralsäurelösung bei erhöhter Temperatur (etwa 90°) einwirken lässt. 1 Th. Gerbstoff wird mit 20 Th. 5proc. Salzsäure so lange auf 90° erwärmt, bis sich die Spaltung in Gerbsäure, Glykose u. s. w. vollzogen hat. Man fügt nun 3,8 Th. Salicin (oder die entsprechende Menge Saligenin) zu und erwärmt etwa $1^1/_2$ Stunden im Wasserbade auf 90°. Die anfangs klare Lösung trübt sich nach und nach und scheidet einen zimmtbraunen, harzartigen Körper, das Reactionsproduct zwischen Saligenin und Gerbsäure, aus, während in der Lösung Glykose, Salzsäure und überschüssiges Saligenin und Salicin verbleiben. Die Ausbeute beträgt etwa 70 Proc., das erhaltene Reactionsproduct wird mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Zur Darstellung eines gegen die Magenverdauung resistenten Leimtannats wird nach J. Altschul (D. R. P. Nr. 108130) der durch Fällen von Leimlösung mittels Gerbsäurelösung, in starker Verdünnung, erhaltene Tanninleim-Niederschlag colirt, durch Waschen mit Wasser von dem Tanninüberschuss befreit und dann abgepresst. Der erhaltene Kuchen wird an der Luft bei etwa 20° auf Horden getrocknet.

Zur Herstellung von Jodol-Eiweissverbindungen versetzt man nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 108904) eine Eiweisslösung mit Jodol, welche in verdünnter Natronlauge gelöst ist, und neutralisirt sofort mittels Salzsäure. Das sich nun ausscheidende Jodoleiweiss wird dann abfiltrirt, ausgewaschen, abgepresst, getrocknet und gepulvert. Dieses Pulver ist schwach gelblich gefärbt, geruch- und geschmacklos; in den üblichen Lösungsmitteln ist es unlöslich, es löst sich nur in verdünnten Alkalien auf. Die neue Verbindung soll als innerliches Arzneimittel dienen.

Darstellung neuer Wismuthlactotannate bez. Lactogallate geschieht nach Société chimique des usines du Rhône (D. R. P. Nr. 113128) durch Einwirkung der Gerbsäuren bez. von Gallussäure auf Wismuthlactate oder durch Einwirkung der Milchsäuren auf basische Wismuthtannate. Zur Darstellung des Wismuthdilactomonotannats, $C_{20}H_{19}O_{15}Bi$, werden 484 Th. krystallisirtes Wismuthnitrat in Wismuthhydroxyd übergeführt. Die so erhaltene Paste wird nun in 360 Th. Milchsäure vom spec. Gewicht 1,21 eingetragen; bei gelindem Erhitzen löst sich allmählich das Wismuthhydroxyd, wobei sich das Trilactat bildet. In diese Lösung wird nun die kalte Lösung von 322 Th. Gallusgerbsäure in der fünffachen Menge Wassers oder eines anderen geeigneten Lösungsmittels eingetragen, wobei die neue Verbindung als Lactotannat ausfällt. Man wäscht den Niederschlag mit Wasser oder Alkohol aus und trocknet bei mässiger Temperatur. Die so erhaltene Verbindung ist ein grünlichgelbes Pulver, welches in Wasser nahezu unlöslich ist. — Ersetzt man in obigem Beispiele die angegebene Menge Tannin durch 644 Th. desselben, so erhält man ein Wismuthmonolactoditannat, welches der vorstehend beschriebenen Verbindung ganz ähnlich ist. Arbeitet man nach dem ersten Beispiel, aber in Gegenwart einer grösseren Menge Wassers, so wird ein basisches Wismuthlactotannat gebildet.

Verfahren zur Darstellung von mit Fluor substituirten Eiweisskörpern besteht nach L. W. Gans (D. R. P. Nr. 116881) darin, dass man Fluormetalle in Gegenwart von Eiweisskörpern (Albuminen, Albuminaten, Albuminoiden, Albumosen, Peptonen, Nucleïnen, Gelatine oder deren Abkömmlingen) elektrolysirt. 1 k frisches Eiereiweiss wird mit 10 k Wasser aufgeschwemmt und durch einstündiges Rühren mit einem Schnellrührer fein zertheilt. Darauf wird in das Gefäss eine Thonzelle eingehängt, in welcher sich 4 *l* 10proc. Fluorammoniumlösung befinden. Die positive Elektrode taucht in das

äussere Gefäss, die negative in die Thonzelle. Die Stromstärke beträgt 10 bis 20 Ampère, die Dauer der Einwirkung 24 Stunden. Der Strom muss wegen sehr starken Schäumens der Lösung häufig auf kurze Zeit unterbrochen werden. Nach beendigter Einwirkung erhitzt man die Lösung bis zum Kochen, wobei sich weisse Flocken abscheiden, die man absaugt, und zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol wäscht. Durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Wiederausfällen mit Essigsäure gereinigt und im Vacuum bei niederer Temperatur getrocknet, erhält man das Präparat als gelbliches Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in verdünntem Alkali. Fällt man die alkalische Lösung mit Salpetersäure und filtrirt, so lässt sich im Filtrat kein Fluor nachweisen, ein Beweis, dass alles Fluor wirklich intramolecular im Eiweiss gebunden ist. Der Fluorgehalt in Producten verschiedener Darstellung schwankt von 0,5 bis 0,7 Proc. — Zur Darstellung von Fluorcaseïn wird 1 k Caseïn unter Zusatz der nöthigen Menge Soda in 15 *l* Wasser gelöst, zu der Lösung 300 g Fluornatrium gefügt. In das Gefäss taucht man zwei Platinelektroden von 12 cm im Quadrat und schaltet sie in den Stromkreis einer Gleichstrom-Dynamomaschine ein. Die Stromstärke wird auch hier, wie im ersten Beispiel, passend zu 10 bis 12 Ampère gewählt; die Einwirkungsdauer darf kürzer gehalten werden, etwa 15 bis 18 Stunden, vorausgesetzt, dass die sich während des Processes ausscheidenden Klumpen von Caseïn bez. Fluorcaseïn häufig verrührt und zerdrückt werden. Die Temperatur hält man durch Kühlung von aussen stets auf 35 bis 40°. Nach Abstellung des Stromes rührt man noch ein bis zwei Stunden, um die oben erwähnten Abscheidungen wieder völlig in Lösung zu bringen, fällt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so lange noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt ab und unterwirft das Product der Dialyse in einem passenden Gefäss bis zum völligen Verschwinden der Fluorreaction. Durch Eindampfen der dialysirten Lösung und Fällen mit Alkohol scheidet man das Fluorcaseïn ab, wäscht es mit Alkohol und trocknet es bei niederer Temperatur. Der Fluorgehalt schwankt von 1,6 bis 1,8 Proc. — 20 k 5proc. Lösung von Witte's Pepton werden mit 150 g Fluornatrium versetzt und 3mal 24 Stunden mit einem Strom von 3 bis 4 Ampère elektrolysirt. Die Lösung wird dann auf etwa $^1/_5$ ihres Volumens durch Eindampfen concentrirt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und nach kurzem Stehen wieder mit Essigsäure angesäuert. Sodann wird bis zur Syrupconsistenz eingedampft und mit dem vierfachen Volumen Sprit verrieben, die ausgeschiedenen Flocken noch zweimal in gleicher Weise mit Sprit und zuletzt zweimal mit absolutem Alkohol verrieben und abgesaugt. Das Trocknen geschieht vorsichtig im Vacuum bei niederer Temperatur. Gelbliches Pulver von Somatose ähnlichem Geschmack, welches sich sehr leicht in kaltem Wasser löst. In der klaren, schwach ammoniakalischen Lösung bringt Chlorkalium keinen Niederschlag hervor. Der Fluorgehalt betrug bei zwei Bestimmungen 3,3 beziehungsweise 3,4 Proc.

Verfahren zur Darstellung von Körpern, welche die allen Eiweisskörpern gemeinsamen Reactionen zeigen, besteht nach Lilienfeld & Cp. (D. R. P. Nr. 112 975) darin, dass ein zur Klasse der Phenole gehöriger Körper oder ein Gemenge mehrerer solcher Körper vermittels Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphorpentaoxyd, Phosphorsulfochlorid, Phosphorsäuren oder Salzsäure mit einer Amidosäure oder einem Gemenge verschiedener Amidosäuren condensirt wird. — Ungefähr 20 g Phenol werden geschmolzen und annähernd dieselbe Menge Amidoessigsäure zugesetzt und dem Gemenge langsam 60 bis 120 g Phosphoroxychlorid beigefügt und so lange langsam und vorsichtig erhitzt, bis Proben des Reactionsgemisches, mit Wasser verdünnt und durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge alkalisch gemacht, mit Kupfersulfatlösung die bekannte Biuretreaction in intensiver Weise zeigen. Diese Reaction hat ihren Grund in dem Umstande, dass in dem Reactionsgemisch ein Körper entstanden ist, der die den Peptonen eigenartigen Reactionen zeigt. — Dieser Körper ist in dem Reactionsgemisch jedoch nicht frei, sondern mit Rücksicht auf die Verwendung von Phosphoroxychlorid als salzsaure Verbindung vorhanden. Um den Körper selbst zu erhalten, wird die erhaltene Verbindung vorerst durch Zusatz von Alkohol in dem Reactionsgemisch gelöst und durch Aetherzusatz gefällt, wobei, wenn nicht genügend abgekühlt wird, allerdings eine Esterificirung nicht ausgeschlossen ist. Die gefällte Substanz wird durch Filtration oder Decantiren von der Flüssigkeit getrennt und behufs Reinigung wiederholt in Alkohol gelöst und aus dieser Lösung durch Aether gefällt. Zum Schlusse wird das gewonnene Product, welches ebenso wie die natürlichen Peptone in hohem Grade hygroskopisch ist, im Vacuum getrocknet. — Die Darstellung der freien synthetischen Producte kann in verschiedenster Weise, z. B. durch Fällung mit Phosphorwolframsäure und Verarbeitung des Niederschlages nach bekanntem Verfahren oder durch Bildung von Metallsalzen, z. B. Quecksilberchloriddoppelsalzen, und Zerlegung derselben in bekannter Weise erfolgen. In glattester Weise verläuft die Spaltung bei Anwendung von Silbersulfat in der von Paal (Ber. deutsch. 25, 1202; 31, 956 ff.) für die Salze der natürlichen Peptone angegebenen Weise. Die isolirte Salzsäureverbindung oder das ganze Reactionsgemisch wird mit Wasser versetzt und mit einem Ueberschuss von Silbersulfat im Wasserbad erhitzt; es entsteht hierbei Chlorsilber und die schwefelsaure Verbindung des synthetischen Productes, welche Reaction quantitativ verläuft. Die Lösung der schwefelsauren Verbindung wird vom Chlorsilber abfiltrirt und die geringe Menge des in Lösung gegangenen Silbersulfates durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, das gebildete Schwefelsilber abfiltrirt und der im Filtrat vorhandene Ueberschuss an Schwefelwasserstoff verjagt. — Die erhaltene Lösung enthält die Schwefelsäureverbindung des Productes, welche durch vorsichtiges und tropfenweises Hinzufügen von Baryumhydroxyd in Baryumsulfat und das reine synthetische Product zerlegt wird. — Bei grosser Vorsicht gelingt es, ein

von Schwefelsäure und Baryt freies Filtrat zu erhalten, welches concentrirt und aus welchem die freie Substanz, welche ebenso wie die freien Peptone in Alkohol unlöslich ist, durch Alkohol gefällt werden kann. Durch wiederholtes Auflösen und Fällen durch Alkohol wird das Product gereinigt, durch Alkohol entwässert, mit Aether erschöpft und schliesslich im Vacuum getrocknet. — Der so erhaltene Körper gibt die allen Peptonen und Albumosen charakteristischen Färbungs- und Fällungsreactionen und die analytisch gefundenen Zahlen von C, N, H, O liegen in den Grenzen der für die Peptone und Albumosen gefundenen Zahlen.

Herstellung von Nucleïnsäure. Nach K. Schwickerath (D. R. P. Nr. 113164) werden 500 g aus Hefe gewonnener Rohnucleïnsäure in 10 *l* Wasser so lange eingeweicht, bis alle Nucleïnsäure in der Flüssigkeit gleichmässig vertheilt ist; dann wird mit verdünntem Alkali neutralisirt und schliesslich unter Umrühren etwa 500 cc einer 5proc. Kaliumpermanganatlösung allmählich zugefügt. Nach erfolgter Einwirkung des Permanganats wird die auf Phenolphtaleïn neutral reagirende Flüssigkeit auf 70 bis 75° erwärmt, um die unlösliche Manganverbindung in Flocken abzuscheiden, welche durch Filtration leicht abgetrennt werden können. Aus dem klaren Filtrat wird die reine Nucleïnsäure durch Hinzufügung von angesäuertem Alkohol gefällt, dann der Niederschlag mit genügend Alkohol gewaschen, gepresst und schliesslich getrocknet. Letzteres geschieht vorzugsweise im Vacuum, weil auf diese Weise ein Präparat von fast weissem Aussehen erhalten wird. Die erhaltene Nucleïnsäure besitzt eine fast weisse Farbe. Sie ist amorph und besitzt die Eigenschaften einer Säure. Sie bildet mit Metalloxyden Salze, wovon insbesondere jene mit Eisen, Silber und Quecksilber, die in Wasser löslich sind, zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden. Die Säure ist in ammoniakalischem und alkalischem Wasser leicht löslich und kann daraus durch angesäuerten Alkohol ausgefällt werden.

Verfahren zur Darstellung von Albumosen. Nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D.R.P. Nr. 108880) werden Eiweissstoffe aller Art bei Temperaturen von 90 bis 105° mit wässerigen Lösungen organischer Säuren behandelt, welche nicht unter 2 Proc. und nicht wesentlich mehr als 4 Proc. Säure enthalten.

Plasmon ist nach H. Poda und W. Prausnitz (Z. Biol. 39, 279) Caseïnnatrium, hergestellt aus dem in Gegenwart von Essigsäure durch Coagulation bei 70° abgeschiedenen Caseïn der Magermilch. Der abgepresste, etwa 50 Proc. Trockensubstanz enthaltene Quark wird in Knet- und Mischmaschinen zerkleinert und mit einer seiner Acidität entsprechenden Menge Natriumbicarbonat $1^1/_2$ Stunden geknetet, wodurch eine schneeige lockere Masse entsteht. Diese wird bei einer Temperatur von 30 bis 40° durch einen trockenen Luftstrom von 40 bis 50° auf Excelsiormühlen getrocknet und geht dann zur Herstellung feinen Gries-

mehls über Walzenstühle. Für Herstellung von Plasmon-Feinmehl kommen Mahlgänge wie für Mehl in Verwendung. Die Analyse zweier zu verschiedener Zeit hergestellten Präparate ergab

	I.	II.	
Wasser	11,17 Proc.	12,65 Proc.	
Stickstoff	12,93 „	12,54 „	in der Trocken-substanz
Asche	7,62 „	8,14 „	
Aetherextract	0,15 „	0,45 „	
Milchzucker	2,25 „	2,48 „	

Der Eiweissgehalt der Trockensubstanz ergab sich durch Fällung mit Almén'scher Lösung zu 77,52 Proc. Ausser Eiweiss, Milchzucker, Fett und Asche enthält das Plasmon also noch grössere Mengen unbekannter Extractivstoffe.

Die chemischen Nährmittel der Neuzeit bespricht A. Eichengrün (Z. angew. 1901, 261). Der Hauptwerth des Fleischextracts besteht theils darin, dass er anderen Speisen einen angenehmen Geschmack verleiht und dadurch appetitreizend wirkt, theils darin, dass die Fleischbasen selbst anregend wirken, indem dieselben eine Erregung des Nervensystems herbeiführen und die Pulsfrequenz und damit die Blutcirculation erhöhen. Der Fleischextract ist demnach in erster Linie ein resorptionsbeförderndes Genussmittel. — Nachdem nun durch die gewaltigen Fortschritte der physiologischen Chemie erkannt worden war, dass die Eiweissverdauung im Organismus im Wesentlichen durch die beiden Fermente Pepsin der Magenschleimhaut und Pankreatin der Pankreasdrüse bewirkt werde, dass ferner diese Fermente auch durch die Einwirkung von Säuren, Alkalien und überhitztem Wasserdampf ersetzt werden könnten und dass in jedem Falle als Verdauungsproducte Albumosen und Peptone erhalten würden, wurde alsbald von verschiedenen Seiten versucht, den Process der Fleischverarbeitung so zu leiten, dass das lösliche Eiweiss nicht coagulirt und abgeschieden, sondern peptonisirt, dass damit aus dem Genussmittel Fleischextract ein Nährmittel geschaffen würde. Die Resultate dieser Versuche waren die Peptonpräparate, von denen einige wie das von Denayer, Adamkiewicz, Witte durch Pepsinverdauung, das Pepton Merck durch Pankreasverdauung, die Peptone von Cibils, Antweiler und Finzelberg durch Einwirkung von Papain (dem Fermente des Melonenbaumes, Carica Papaya), das Maltopepton Braun's durch das Ferment des Sauerteigs, die Peptone von Kemmerich und Koch, Cibils Fleischlösung, Leube-Rosenthal's Fleischsolution, Valentin's Meatjuice u. s. w. durch überhitzten Wasserdampf mit oder ohne Säurezusatz entstanden waren. Bei den meisten dieser Präparate bilden die Extractivstoffe des Fleisches, also ihr Gehalt an Fleischextract, ein vorzügliches und unersetzliches Geschmackscorrigens zur Verdeckung des überaus schlechten Peptongeschmacks. — Während man nun anfänglich das Pepton für die Hydrolysirungsstufe des Eiweisses gehalten hatte, welche direct in die Körpersäfte überzugehen befähigt sei,

zeigte sich durch die Untersuchungen Kühne's, dass sowohl bei der Darm- wie bei der Magenverdauung direct resorbirbare Zwischenproducte entstehen, welche als Albumosen bezeichnet und späterhin insbesondere von Kühne's Schülern, Chittenden und Neumeister, sowie von Salkowski eingehend studirt und als Hauptbestandtheil der oben beschriebenen Handelspeptone erkannt wurden. Da nun den Peptonen durchweg ein bitterer Geschmack zukommt, die reinen Albumosen aber völlig geschmacklos sind, lag es nahe, Versuche zur Darstellung reiner Albumosenpräparate zu machen, umsomehr, als die Untersuchungen Voit's gezeigt hatten, dass Peptone den Eiweissverlust nicht zu verhindern vermögen, Albumosen dagegen dem Eiweiss gleichwerthig sind, und diejenige Ewald's, dass die Hauptproducte der peptischen Verdauung des Magens die Albumosen seien. So entstanden aus den albumosenhaltigen Peptonen, namentlich dem Albumosenpepton Antweiler, die peptonfreien oder fast peptonfreien Albumosen, und zwar in erster Linie die Somatose. Diese ist aus Fleischeiweiss durch künstliche Verdauung hergestellt, ebenso wie die oben erwähnten Peptone, doch ist auch eine Milchsomatose aus Milcheiweiss (Caseïn) im Handel, während andere Somatosen aus Fischen Kleber, Hefe u. s. w. sich nicht zur Einführung eigneten. Die Somatose ist ein Gemisch aus Deutero- und Heteroalbumose. Es sind überhaupt nur drei Producte ausser den Somatosen im Handel erschienen, welche in das Albumosengebiet gehören, nämlich die Somatine, neuerdings Carnigen genannt, der Nährstoff Heyden und in gewissem Sinne die Mietose. Die Somatine oder Carnigen ist aus dem Pepton Denayer entstanden und steht in ihrer Zusammensetzung zwischen der Somatose und dem Fleischextract, wie aus dem extractartigen Geruch und dem starken Salzgeschmack zu ersehen ist. Sie ist dem Pepton Cornelis sehr ähnlich und zeichnet sich durch ihre schaumige Form und grosse Löslichkeit aus, weniger dagegen durch das enorme Volumen und den hohen Preis. Der „Nährstoff Heyden“ scheint ein Gemisch zu sein aus Albumosen und Alkalialbuminaten oder Syntonin, der Zwischenstufe zwischen Albumin und Albumose. Er ist nur theilweise in Wasser löslich und wird nach Bremer aus Eigelb, wahrscheinlich dem Nebenproduct der grossen Fabriken photographischer Papiere gewonnen. Das dritte erwähnte Albumosenpräparat, die Mietose, ist nicht in den Handel gelangt und findet vorläufig nur Verwendung als Zusatz zu dem neuen Fleischextract Toril zur Erhöhung von dessen Eiweissgehalt. — Die lange verbreitete Ansicht von dem geringen Nährwerthe desselben führte naturgemäss zu Versuchen, ersteren zu erhöhen, wozu wiederum Liebig mit seinem Extractum carnis frigide paratum den Anstoss gab, und zwar theils dadurch, dass man das Extractionsverfahren in der Kälte vornahm und so die Coagulation der genuinen Eiweissstoffe verhütete, theils indem man unter Abstumpfung der Säuren des Extractes lösliche Eiweissstoffe hinzusetzte, theils indem man einfach unlösliches Eiweiss hinzumischte. So entstand eine ungeheuere

Anzahl von Fleischextracten, theils in Form und Consistenz des Liebig-schen, theils in flüssiger Form, die sogenannten Fleischsäfte, meat juices und fluid meats. Der grösste Theil ist amerikanischen und englischen Ursprungs, wie Beef tea, Armour's Extract of Meat, Kreochyle, Vigoral, Wyeth's Meat Juice, Vitalia Meat Juice, Borthwick's Bouillon, Brand's Essence of Beef, Caffyns Liquor Carnis, Carne liquida und viele andere. Manche derselben sind lediglich als Reclamepräparate zu betrachten, wie z. B. Vimbos, von welchem die Gesellschaft bescheidener Weise behauptete, es enthielt „not only the Vital Principle, but the entire nutritive constituents of prime ox-beef", und vor allem Bovril, ein in England in grosser Masse vertriebenes Präparat, welches nach Stutzer aus viel Wasser, viel Kochsalz und ein wenig Fleischmehl besteht, vermischt mit einem mangelhaften Fleischextract, während die Bovrilgesellschaft behauptet, es sei 30mal besser wie das beste Fleischextract und verhielte sich zu den Extracten von Liebig und Kemmerich wie die Apfelsine zur Erbse. Auch deutsche Extractpräparate sind in den letzten Jahren auf den Markt gekommen, so der Fleischsaft Puro mit einem Gehalt von 33 Proc. löslichem Eiweiss, der Fleischsaft Karno mit einem solchen von 12 Proc. Albumosen, endlich der oben erwähnte Fleischextract Toril, welchem 15 Proc. Albumosen zugesetzt sind. Nach dem Beispiel der Bovrilgesellschaft gibt die Torilgesellschaft für ihr Product an, dass dasselbe „sich dem Liebig'schen Extract gegenüber wie Gold zu Blattgold, wie volle zu tauben Aehren verhielte", obschon de facto sein Eiweissgehalt den des Liebig'schen nur wenig übertrifft. — Zu diesen, den alten Fleischextracten mehr oder weniger ähnlichen Präparaten, tritt nun neuerdings eine neue Klasse, nämlich die Planzenextracte, und zwar insbesondere die Hefeextracte. Es sind besonders zwei Verfahren erfolgreich gewesen, nach welchen durch künstliche Verdauung der Hefe ganz wohlschmeckende, albumosenreiche Präparate erhalten worden sind. Es sind dies Bios, dessen trockene Form Eurostose genannt wird, ein belgisches und Cornos, ein englisches Präparat. — Ein Extractpräparat ist auch in gewissem Sinne die Mutase, ein dextrinirtes Pflanzenmehl, welches mit einem durch Digestion von Leguminosenmehl mit verdünnten Salzlösungen oder Säuren erhaltenen Pflanzenextract imprägnirt ist. — Eine mit dem Extract ebenfalls nahe verwandte Gruppe bilden die Blutpräparate, welche an Stelle des früher viel geübten Bluttrinkens getreten sind. Diese Präparate enthalten im Wesentlichen das Hämoglobin des Blutes in mehr oder weniger grosser Reinheit, meist aber in Form seiner Umwandlungs- bez. Spaltungsproducte, insbesondere Methämoglobin und Hämatin. Ueber den therapeutischen Werth dieser Hämoglobinpräparate ist viel geschrieben und gestritten worden, insbesondere nachdem Voit gezeigt hatte, dass Bluteisen vom Hunde nicht aufgenommen wird und Cloëtta nachgewiesen hatte, dass Blut, Hämin und Hämatin nicht im geringsten resorbirt werden, sondern völlig im Stuhle wieder erscheinen. Noch neuerdings hat Starck die Ansicht, dass das Blut durchaus nicht

als solches resorbirt wird, auf Grund experimenteller Versuche bestätigt und seine Meinung dahin präcisirt: „dass man sich eine Eisenwirkung von dem per os eingebrachten Hämoglobin eben so wenig versprechen kann, wie etwa von dem Blute, das sich bei einer Magenblutung in den Magen ergiesst.“ Den Hämoglobinpräparaten ist demnach nur derselbe Effect zuzuschreiben wie etwa einer Blutwurst, d. h. eine einfache Nährwirkung in Folge ihres Eiweissgehaltes; allerdings wird manchem von ihnen und besonders ihrem Hauptvertreter, dem Hämatogen Hommel, eine ausgesprochen tonisirende und appetitanreizende Wirkung besonders bei Kindern zugesprochen, welche wohl nicht zum wenigsten auf ihren Alkoholgehalt zurückzuführen sein dürfte. Das Hämatogen Hommel ist nämlich nichts als defibrinirtes, mit Wein und Glycerin versetztes Blut und ist es nicht verwunderlich, dass dieses so leicht zugängliche Product in vielfacher Weise imitirt wurde und zu einer endlosen Reihe von Concurrenzproducten und zum Theil einfachen Nachahmungen Anlass gegeben hat. Von diesen sind manche ebenfalls flüssig, wie Pfeuffer's, Theurer's, Squire's Hämoglobin, Fortuna-Hämatogen, Niemann's Hämatol, Dynamogen, Ferrhämin, Bovinin und viele andere in- und ausländische Blutpräparate; manche dagegen sind in trockene Form gebracht, wie Hämoferrogen, Haemoferrum, Hämoglobin Radlauer und Nardi, Pfeuffer's physiologisches Hämoglobineiweiss, Hämoglobin in lamellis Merck, Hämalbumin Dahmen, Sicco, Sanguis bovinus exsiccatus, Hämoform, sowie auch Sanguinal Krewel, welches im Wesentlichen aus eingeäschertem Blut besteht. — Zu diesen bluteisenhaltigen Tonicis gehören auch Hämogallol und Hämol, sowie in gewissem Sinne auch die eigentlichen Eiseneiweisspräparate mit so fest an das Eiweissmolekül gebundenem Eisen, dass dasselbe durch die Magensäure nicht oder nur zum Theil abgespalten werden kann, wie Ferratin, Ferratose, Carniferrin und Eisensomatose. Diese organischen Eisenverbindungen stehen dem Bluteisen in Bezug auf die feste Bindung des Eisens an Eiweisskörper nahe und haben vor den anorganischen Eisensalzen (Eisencarbonat, Blaud'sche Pillen u. s. w.) den Vorzug der besseren Resorbirbarkeit und des Fehlens einer schädigenden Wirkung auf den Verdauungstractus (Magendrücken, Verstopfung u. s. w.). — Alle diese Eiweiss- bez. Albumosen- und Peptonpräparate sind leicht in Wasser löslich, anders die Derivate des genuinen unveränderten Eiweisses, welche das Hauptcontingent der eigentlichen chemischen Nährmittel stellen. Diese sind in Wasser schwer löslich, zum Theil nur quellbar oder ganz unlöslich. — Zu der ersteren Kategorie gehören mit Ausnahme des Protogens, des Formaldehydeiweisses, welches in warmem Wasser löslich ist und nicht mehr wie Eiweiss coagulirt, ausschliesslich Derivate des Caseïns. Das Caseïn oder Milcheiweiss, bekanntlich in grossen Mengen in den Molken enthalten, wurde von Salkowski zuerst auf seine Ausnutzbarkeit untersucht, der feststellte, dass dasselbe in vorzüglicher

Weise vom Darmkanal resorbirt wird und den vollen Nährwerth der Eiweissernährung besitzt. Da dasselbe beim Kochen in wässeriger Suspension zu einer compacten fadenziehenden Masse zusammenbackt, lässt es sich in diesem Zustande nicht verwenden, und auch durch die Ueberführung in Isocaseïn nach einem Verfahren der Chemischen Fabrik auf Actien vorm. Schering wurde diesem Uebelstande nicht in befriedigender Weise abgeholfen. Brauchbare Präparate waren dagegen Eucasin, durch Einwirkung von Ammoniak, und Nutrose, durch Einwirkung von Natronhydrat auf Caseïn hergestellt. Da diese beiden ersten löslichen Caseïnpräparate durch einfache Salzbildung dargestellt waren, war der Weg für Concurrenzproducte gegeben, theils durch Darstellung von Salzen, theils von Doppelsalzen und so sind eine Unzahl Patente auf Caseïnproducte, durch Einwirkung von kohlensaurem, phosphorsaurem, glycerinphosphorsaurem, citronensaurem u. s. w. Natrium, Kalium, Calcium und von Mischungen solcher entstanden, welche aber nicht alle in den Handel gekommen sind. Auf dem Markte erschienen sind ausser Nutrose und Eucasin noch Kalkcaseïn, Sanatogen (glycerinphosphorsaures Kalkcaseïn), Hämatolnährstoff und Plasmon oder Siebold's Milcheiweiss. Letzteres ist ebenso wie die Nutrose ein Caseïnnatrium, jedoch durch Vermischen von feuchtem Caseïn mit Natriumbicarbonat nach einem Patent von Döllner dargestellt. Auf ein ganz ähnliches Verfahren der Einwirkung von Bicarbonat hat die Chem. Fabrik auf Actien vorm. E. Schering ein Patent angemeldet, sowie für ein fast identisches nur unter Anwendung von weniger Bicarbonat die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation. Ein anderes Natronsalz wird mit Natriumalkoholat statt wässerigen Natrons nach Riegel und Rose dargestellt. — Viele dieser Caseïnpräparate zeigen einen ganz erheblichen Gehalt an Salzen, was für ein Medicament oder ein in kleinen Mengen zu nehmendes Präparat, wie den Fleischextract, ganz unbedenklich ist, für Producte, welche täglich in grossen Mengen als Nährmittel genommen werden sollen, aber doch wenig geeignet erscheint. So würde man z. B. mit dem Plasmon täglich bei Darreichung von 50 g etwa 3 g doppeltkohlensaures Natron zu sich nehmen. Wohl von diesem Gesichtspunkte aus bringt Schering unter dem Namen Sanose ein salzfreies Gemisch aus 4 Th. Caseïn und 1 Th. Albumose in den Handel, welches ebenfalls quellbar ist. Ein weiteres Derivat des Caseïns ist das Globon, welches jedoch nicht zu den löslichen, sondern zu den unlöslichen Eiweissproducten gehört, deren Hauptvertreter das Tropon ist. — Bei der Darstellung der Caseïnderivate war in erster Linie wohl die Bekömmlichkeit des Milcheiweisses maassgebend und erst in zweiter der Gesichtspunkt, dass der Geldwerth des Caseïns viel zu schlecht ausgenutzt wird, da es in seiner Verwendung als Viehfutter höchstens mit 50 Pfg. für 1 k bewerthet werden kann, während das Eiweiss im Ochsenfleisch mit 7,50 Mk. bezahlt wird. Als Hauptgesichtspunkt tritt aber dieser Umstand zu Tage in den neuen unlöslichen Eiweiss-

präparaten vom Tropontypus, welche im Besonderen bezwecken, Eiweiss billigen Ursprungs zu Genusszwecken zu verwenden und so besser zu verwerthen. Die Verwendung von eiweisshaltigen Rohstoffen und Nebenproducten thierischen und pflanzlichen Ursprungs, wie Fleischmehl, Blutmehl, Fischmehl, Gluten u. dgl. zu Nähr- und Fütterungszwecken ist nicht neu (man denke an die älteren Präparate Carne pura, die Fleischpulver Debove, Brunn, Lasniée, Armour's Fleischpulver, Aleuronat), hat aber erst Bedeutung erlangt, seitdem es gelungen ist, auf chemischem Wege die Entfernung der riechenden und unangenehm schmeckenden Bestandtheile vollständig durchzuführen, d. h. das Eiweiss zu reinigen, oder, wie die Tropongesellschaft es ausdrückt, künstliches reines Eiweiss darzustellen. Die hierbei zur Verwendung gelangten Verfahren sind sämmtlich auf die Pat. 63 353 und 65 713 von Cosineru vom Jahre 1890 zurückzuführen, welcher es versuchte, das Eiweiss des Blutes durch Reinigung mit Alkohol unter Zusatz von wenig Säure, Alkali oder Alkalicarbonat und nachheriges Behandeln mit Chlor, Kaliumpermanganat oder Wasserstoffsuperoxyd für Nahrungsmittelzwecke nutzbar zu machen. Cosineru drang zur Zeit mit seiner Unternehmung hauptsächlich durch Schwierigkeiten finanzieller Natur nicht durch, da damals ein derartiges Nährmittel nicht die Aufnahme gefunden hätte, die später während des Aufblühens der Ernährungstherapie das Tropon fand, welches aus extrahirtem Fleischmehl unter Zusatz von Pflanzenmehl nach einem dem Cosineru'schen ähnlichen Verfahren durch Behandeln mit Säuren unter nachheriger Oxydation zur Entfernung färbender oder riechender Bestandtheile dargestellt wird. Neuerdings erschienen auch Mischungen von Tropon mit sogenannten physiologischen Salzen, insbesondere phosphorsauren Salzen, unter dem Namen Nährsalz-Tropon sowie mit dextrinirtem Mehl unter dem Namen Tropon-Sana im Handel. — Ebenfalls nahe verwandt mit dem Cosineru'schen Patente ist das Verfahren, nach welchem anscheinend das neueste Product auf diesem Gebiete, das Soson der Altonaer Eiweiss- und Fleischextract-Compagnie hergestellt ist, nämlich durch Extraction des Fleischmehls mit Alkohol, welche statt bei gewöhnlicher Siedetemperatur des Alkohols wie bei Cosineru, nach einem Verfahren von Eichelbaum unter Druck ausgeführt wird. Das Product bildet ebenso wie das Tropon ein unlösliches, hellgelbes feines Pulver. — Gleiche physikalische Eigenschaften, insbesondere auch trotz gegentheiliger Angaben der Fabrikanten fast völlige Unlöslichkeit in Wasser, zeigt ein ebenfalls erst in jüngster Zeit unter dem Titel „gehaltreichstes Nähreiweiss" erschienenes Präparat Roborat, welches zu dieser Bezeichnung um so weniger berechtigt ist, als es beträchtliche Mengen zum Theil dextrinirter Kohlehydrate enthält und unter dem Mikroskop deutlich Fruchthaare erkennen lässt. Es ist muthmaasslich ein auf unbekannte Weise chemisch behandeltes Pflanzenmehl. Dagegen wird das Verfahren der Darstellung des schon

erwähnten Globons von Kornfeld in einer Publication folgendermaassen angegeben: „Das Globon wird dargestellt durch Spaltung der sog. Paranucleoproteïde oder Nucleoalbumine, d. h. derjenigen phosphorhaltigen Eiweisskörper, welche in ihrem Atomcomplex keine Alloxurbasen oder, wie man sie früher nannte, Xanthinbasen (Xanthin, Guanin, Adenin, Hypoxanthin) enthalten, also auch keine sog. Nucleïnsäuren par excellence geben, durch Behandlung mit Alkalien." Wenn man diese Angaben ins Deutsche „übersetzt", so heisst es einfach, „Caseïn wird mit Natron behandelt". Das Globon ist demnach nahe verwandt mit der Nutrose. Die Ansicht, es sei identisch mit dem künstlichen Eiweiss Lilienfeld's, ist natürlich ein Irrthum, da die Nichtidentität der letzteren mit Eiweiss, die schon von Anfang an behauptet worden ist, neuerdings von mehreren Seiten endgültig festgestellt worden ist. Das künstliche Eiweiss Lilienfeld's wurde bekanntlich erhalten durch Condensation von Glycocoll und Asparagin oder Amidobenzoësäure mit Phosphorsäure oder deren Chloriden und zeigt in der That einige Reactionen der Peptone. Die wichtigste, die Biuretreaction, konnte jedoch von den Nachprüfern der Synthese nicht erhalten werden, und damit ist bewiesen, dass das Eiweiss Lilienfeld's kein Eiweiss ist, um so mehr als es sich leicht in seine Componenten wieder spalten lässt, was bekanntlich beim natürlichen Eiweiss nicht der Fall ist. (Vgl. S. 122.) Erwähnt wird noch ein neues, anscheinend nur aus Fleischpulver bestehendes französisches Product, die Salvatose. Nach Voit u. A. bedarf der erwachsene Mensch täglich 100 bis 140 g Eiweiss, 50 bis 100 g Fett, 400 bis 500 g Kohlehydrate. Fett und Kohlehydrate können als Wärmeproducenten sich gegenseitig ersetzen, nicht aber auf längere Zeit das Eiweiss, so dass dieses den wichtigsten Factor der Ernährung ausmacht und auf dessen Zuführungsform die meiste Rücksicht zu nehmen ist. Fett ist ziemlich von gleichem Werthe, so dass als einzige künstliche Fettpräparate nur die grosse Zahl der Leberthranpräparate, wie Lipanin, Scott's Emulsion, Morrhuol u. s. w. zu nennen ist. Wichtiger ist die Zu- bez. die Vorbereitung der Kohlehydrate, deren Verdaulichkeit ja sehr verschieden ist und andererseits leicht künstlich gehoben werden kann, wie wir z. B. im Brot durch Backen das Stärkemehl verdaulicher machen. Auf diesen Bestrebungen der Verdaulichmachung beruht auch die Darstellung einer grossen Anzahl Mehlpräparate, wie der Leguminosenmehle, dextrinirter Gerstenmehle (wie z. B. das schon beim Tropon erwähnte Sano) und die vielen in- und ausländischen Präparate, wie Cerealose, Lentilose, Aricose u. dgl., welche gemeiniglich mit dem Namen Malzpräparate bezeichnet werden (dahin gehört auch das Nutrol, welches im Wesentlichen aus einer Mischung von Stärke und Malzextract besteht). — Beim Keimen der Gerste bildet sich bekanntlich die Diastase, welche durch Anrühren des Malzschrotes mit warmem Wasser die Stärke in Dextrin und Zucker (Maltose) umwandelt. Um auch bei anderen Mehlen eine solche Umwandlung der Stärke zu bewirken, pflegt

man denselben Malzaufguss zuzusetzen. (Malzextract oder Diastaseextract.) Solche leicht verdauliche Malzpräparate werden auch zur Darstellung der gemischten Nährpräparate benutzt, als deren Prototyp die Kindermehle dienen können, d. h. Gemische von condensirter Milch mit präparirtem Mehl, wie Nestlé's, Kufeke's, Rademann's Kindermehl, Mellin's Food, Horlik's Food, Milchpulver Ideal u. s. w. Die Kindermehle, welche auch vielfach zur Krankenernährung empfohlen werden, können diesen Zwecken nicht vollauf dienen, da sie viel zu wenig Eiweiss, auf Fett und Kohlehydrate berechnet, enthalten. So enthält z. B. Nestlé's Kindermehl 10 Proc. N-Substanz, 4,5 Proc. Fett, 42 Proc. lösliche, 35 Proc. unlösliche Kohlehydrate, während ein vollwerthiger Ersatz von Muttermilch 15 Proc. N-Substanz, 5 Proc. Fett, 50 Proc. lösliche, 11 Proc. unlösliche Kohlehydrate enthalten müsste. — Von diesem Gesichtspunkte aus sind nun neuerdings eine ganze Anzahl Präparate mit höherem Eiweissgehalt dargestellt worden, von denen zu nennen sind Hygiama, Enterorose, hauptsächlich aus pflanzlichem Eiweiss bestehend, Malted milk, ein in Amerika sehr beliebtes Product, Alcarnose, welche bereits vorverdautes Eiweiss (Albumosen) enthält und früher nur in Kapseln, neuerdings auch in Pulverform in den Handel kommt, und Eulactol, auch künstliche Milch genannt. Diese Producte stellen fast durchweg Mischungen von Eiweissstoffen, insbesondere von Caseïn, löslichen und unlöslichen Kohlehydraten, besonders Maltose, Nährsalzen und mehr oder weniger grossen Mengen von Fetten dar, manchmal unter Zusatz eines Fermentes zur Erhöhung der Verdaulichkeit. — Es sind also 4 Gruppen: 1. Die Präparate, welche hauptsächlich Genuss- und Anregungsmittel sind. (Typus des Fleischextractes.) 2. Die Präparate, welche gleichzeitig Nährwirkung und anregende Wirkung auf den Appetit besitzen. (Typus der Somatose.) 3. Die eigentlichen Eiweisskörper, welche nur eine vermehrte Stickstoffzufuhr beabsichtigen und zwar a) die löslichen, aus leicht verdaulichem Eiweiss dargestellten (Typus der Nutrose); b) die unlöslichen, aus Fleisch und Pflanzenmehl erhaltenen (Typus der Tropons). 4. Die Gemische aus Eiweiss, Fetten und dextrinirtem Mehl (Typus der Kindermehle.) — Als eigentliche chemische Nährmittel kommen nur Gruppe 2 und 3 in Betracht und ist bei diesen die Frage, welche Klasse von Präparaten die bessere ist, und welches von diesen wiederum das beste, noch nicht entschieden und wird auch wohl nie entschieden werden, da ihre Anwendbarkeit wesentlich von den Bedingungen und Forderungen eines jeden Falles und zum Theil auch von dem Willen oder der Geschmacksrichtung der Patienten abhängt.

Farbstoffe.

1. **Indigo.** Darstellung von Indigo. Die Abänderung des Pat. Nr. 105569 (J. 1899, 583) der Badischen Anilin- u. Soda-

fabrik (D. R. P. Nr. 109 319) besteht darin, dass man das Gemisch von Anthranilsäure, Polyhydroxylverbindung der Fettreihe und Alkali anstatt bis zur Bildung der Indigoleukokörper nur bis zum Eintritt einer durch Gasentwickelung charakterisirten Reaction erhitzt und dann die so gewonnene Amidosäure in isolirter Form oder direct im Reactionsgemisch entweder gemäss dem Verfahren der Patente 56 273, 63 310 und 85 071 durch höheres Erhitzen eventuell mit weiterem Alkali oder nach Darstellung eines trockenen neutralen Alkalisalzes unter Benutzung des durch Patent 113 240 bekannten Verfahrens durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und darauf folgende Verseifung des so erhaltenen Products in Indigoleukokörper und weiterhin in Indigo überführt. Es wird z. B. 1 k Anthranilsäure mit 2,5 k gepulvertem festem Aetzkali gemischt und auf etwa 150° in einem Rührkessel erhitzt. Zu dieser heissen Mischung lässt man nun 2 k Glycerin langsam zufliessen und erhitzt noch etwa eine Stunde auf etwa 220°. Während dieses Erhitzens findet eine lebhafte Entwickelung von Wasserstoff statt. Die erkaltete Masse wird in etwa 15 *l* Wasser gelöst und durch genaues Neutralisiren die entstandene Amidosäure ausgefällt. Diese erweist sich nach dem Umkrystallisiren und Reinigen durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als identisch mit der nach dem üblichen Verfahren erhaltenen Phenylglycin-o-carbonsäure. — Man erhitzt ein inniges Gemisch von 1 k Anthranilsäure, 1,3 k Mannit und 1,7 k festem gepulvertem Aetzkali etwa 2 Stunden auf etwa 200°, bis die Wasserstoffentwickelung nachgelassen hat. Die erkaltete Schmelze wird in 10 *l* Wasser gelöst und die entstandene Phenylglycin-o-carbonsäure durch genaues Neutralisiren mit Mineralsäure ausgefällt. — Ein Gemisch von 137 k Anthranilsäure mit 165 k gereinigter und gut getrockneter Cellulose und 225 k festem gepulvertem Aetzkali wird in einem Rührkessel langsam auf etwa 250° aufgeheizt und etwa eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Die erkaltete, dunkelbraune Schmelze wird in Wasser gelöst, filtrirt und aus dem Filtrat durch genaues Neutralisiren mit einer Mineralsäure die Phenylglycin-o-carbonsäure ausgefällt. — An Stelle der reinen Cellulose können ohne Aenderung der Reactionsbedingungen Sägemehl und andere cellulosehaltige Rohstoffe verwendet werden, welche zweckmässig in bekannter Weise, z. B. mittels des Sulfitverfahrens oder durch vorheriges Kochen mit Alkalien und Säuren, aufgeschlossen werden. In analoger Weise kann man zur Gewinnung der Zwischenproducte aus Anthranilsäure und anderen Polyhydroxylverbindungen der Fettreihe verfahren. — Zur Ueberführung der Zwischenproducte in Indigoleukokörper bez. in Indigo wird 1 Th. der Amidosäure mit etwa 3 Th. Aetzalkali gemischt und in der in den Patenten 56 273, 63 310 und 85 071 beschriebenen Weise behandelt. Aus den so erhaltenen Schmelzen kann entweder zuerst die Leukoverbindung mit Säure abgeschieden oder sie kann direct auf Indigo verarbeitet werden. Statt die Amidosäure gemäss 1. Beispiel zu isoliren, kann man selbstredend auch das nach diesem Beispiel durch Erhitzen auf etwa 220° erhaltene, überschüssiges

Alkali enthaltende, Rohproduct direct weiter erhitzen. — Die nach dem 1. Beispiel dargestellte Amidosäure wird mit Sodalösung neutralisirt und die Mischung zur Trockne gedampft. 1 Th. des so erhaltenen Natriumsalzes wird in 3 bis 5 Th. kochendes Essigsäureanhydrid, dem noch Natriumacetat beigefügt werden kann, allmählich eingetragen. Nach vollendeter Reaction wird das Essigsäureanhydrid abdestillirt, der Rückstand durch Kochen mit alkalischen Flüssigkeiten verseift, mit Wasser verdünnt und aus der Lösung durch Oxydation mit Luft der Indigo abgeschieden. Selbstverständlich kann man auch aus der alkalischen Lösung der Indigoleukokörper diese durch Zusatz von Säuren für sich abscheiden. — Statt die Amidosäure in isolirter Form zu verwenden, kann man auch das durch Erhitzen mit Alkali erhaltene Rohproduct durch Behandeln mit Wasser und Absättigen mit einer Mineralsäure in neutrales Salz überführen und letzteres nach dem Entfernen des Wassers durch Eindampfen der Einwirkung des Essigsäureanhydrids unterwerfen.

Phenylglycin-o-carbonsäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D.R.P.Nr. 111067). In der Patentschrift 105569 ist ein Verfahren zur Darstellung von Indigoleukokörpern und Indigo aus Anthranilsäure, deren Salzen und Estern und Polyhydroxylverbindungen der Fettreihe durch Erhitzen mit Aetzalkalien beschrieben. Im weiteren Verfolg dieses Verfahrens ist es gelungen, durch geeignete Abänderung des Verfahrens Zwischenkörper abzuscheiden, welche chemisch den Charakter von Amidosäuren besitzen und sich bei genauerer Prüfung als mit der Phenylglycin-o-carbonsäure identisch erwiesen haben, welche bisher auf diesem Wege noch niemals erhalten worden ist. Zu diesem Zweck werden in dem in der Patentschrift 105569 beschriebenen Verfahren die Temperaturen und eventuell auch die Mengen des Alkalis derart abgeändert, dass zwar unter Gasentwickelung eine chemische Reaction eintritt, aber noch keine Bildung von Indigoleukokörpern erfolgt. Die Reaction verläuft alsdann z. B. bei Anwendung von Glycerin vermuthlich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{CO_2K} + C_3H_8O_3 + 3KOH =$$

$$K_2CO_3 + H_2O + C_6H_4{<}^{NH - CH_2.CO_2K}_{CO_2K} + 8H.$$

Während bei Anwendung von Mannit die theoretische Menge Alkali ausreicht, ist bei vielen im Pat. 105569 genannten Polyhydroxylverbindungen eine grössere Alkalimenge nothwendig, um gute Ausbeuten zu erzielen. Die Abscheidung der gebildeten Amidosäure erfolgt im Allgemeinen durch vorsichtige Neutralisation der wässerigen, event. einzuengenden Lösung des durch die Alkaliwirkung entstehenden Rohproductes. — 137 k Anthranilsäure werden mit 342 k gepulvertem festem Aetzalkali innig gemischt, in einem Rührkessel auf etwa 150° erhitzt und zu

der Mischung 270 k Glycerin langsam zulaufen gelassen. Man steigert die Temperatur auf etwa 220° und erhitzt etwa 1 Stunde bez. so lange, bis die lebhafte Wasserstoffentwickelung beendet ist. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser eingetragen und nach dem Lösen und Filtriren mit Mineralsäure genau neutralisirt. Die ausgefällte Phenylglycin-o-carbonsäure ist genügend rein zur weiteren Verwendung. Aus den Mutterlaugen können nach dem Eindampfen noch weitere Mengen gewonnen werden. Durch einmaliges Krystallisiren z. B. aus Methylalkohol wird die Glycincarbonsäure sofort in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 218 bis 220° erhalten. — Ein inniges Gemisch von 137 k Anthranilsäure, 180 k Mannit und 230 k festem gepulvertem Aetzkali wird etwa 2 Stunden bis zur Beendigung der Wasserstoffentwickelung im Rührkessel erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst und die Phenylglycin-o-carbonsäure wie im 1. Beispiel durch Mineralsäure gefällt. — 137 k Anthranilsäure, 180 k Stärke, gut getrocknet, und 224 k festes gepulvertes Aetzkali werden innig gemischt und unter Rühren zunächst 1 Stunde auf 210°, dann noch $^1/_4$ Stunde auf 250° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, filtrirt und aus der klaren Lösung die Phenylglycin-o-carbonsäure wie im 1. Beispiel abgeschieden. — In analoger Weise kann man zur Gewinnung der Phenylglycincarbonsäure aus Anthranilsäure und den anderen Polyhydroxylverbindungen verfahren.

Zur Darstellung von Monoacetylindoxyl behandeln die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 108761) Diacetylindoxyl mit gelinde wirkenden Verseifungsmitteln. Es wird z. B. 1 Th. fein gepulvertes Diacetylindoxyl in eine Auflösung von $1^1/_2$ Th. neutralem Natriumsulfit in 20 Th. Wasser eingetragen und die Suspension unter gutem Rühren auf 70° erwärmt. Es tritt allmählich Lösung ein und das gebildete Monoacetylderivat beginnt hierauf, sich in Form von glänzenden Nadeln abzuscheiden. Wenn keine Zunahme der Ausscheidung mehr zu bemerken ist, unterbricht man die Reaction und lässt die Flüssigkeit erkalten, wobei das in kaltem Wasser schwer lösliche Monoacetylindoxyl sich fast vollständig abscheidet. Die so erhaltene Verbindung ist direct rein. Sie löst sich leicht in siedendem Wasser und Alkohol, ebenso in kalter, verdünnter Aetzalkalilauge. Bei längerem Stehen der ätzalkalischen Lösung, schnell beim Erwärmen dieser tritt vollständige Verseifung ein. Die Substanz schmilzt nach vorherigem Zusammensintern bei 135°. — Oder man trägt 1 Th. Diacetylindoxyl in eine Lösung von 2,5 Th. Dinatriumphosphat in 50 Th. Wasser ein. Die Mischung wird alsdann unter Rühren mehrere Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und die erhaltene Lösung von etwa noch vorhandenen geringen Mengen des unverseiften Productes abfiltrirt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Monoacetylindoxyl in feinen Nadeln aus. — Das Monoacetylindoxyl eignet sich vorzüglich für die Zwecke der Färberei und Druckerei behufs Erzeugung von Indigo auf der Faser.

Verfahren zur Darstellung von Diacetylindoxyl und Derivaten derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 113240) besteht darin, dass man die Phenylglycin-o-carbonsäure oder die Acidylphenylglycin-o-carbonsäure bez. Kernsubstitutionsproducte beider in Form der Salze oder in Mischung mit Alkaliacetaten der Einwirkung von Essigsäureanhydrid unterwirft. Es wird z. B. 1 Th. des trockenen und fein gepulverten Dinatriumsalzes der Phenylglycin-o-carbonsäure in 5 Th. siedenden Essigsäureanhydrids unter Rühren schnell eingetragen. Sobald die sofort beginnende Kohlensäureentwickelung aufgehört hat, wird das überschüssige Anhydrid, am besten im Vacuum, abdestillirt. Der ölige Rückstand erstarrt beim Erkalten schnell zu einer schwach gelb gefärbten krystallinischen Masse, die aus einem Gemenge von Natriumacetat und Diacetylindoxyl besteht und sich direct auf Indigo weiter verarbeiten lässt. Um die neue Verbindung in chemisch reinem Zustande zu gewinnen, extrahirt man die Masse zur Entfernung des essigsauren Natriums mit Wasser und krystallisirt den Rückstand unter Zusatz von etwas Thierkohle aus Alkohol um. Auf diese Weise erhält man das Diacetylindoxyl in Form von farblosen, breiten Nadeln, die bei 82° schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich hingegen in den organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether und Aceton. Von verdünnter Natronlauge wird sie in der Kälte schwer angegriffen, leicht hingegen beim Erwärmen, indem unter Abspaltung der Acetylgruppen eine Lösung von Indoxylnatrium entsteht. — An Stelle der Salze der Phenylglycin-o-carbonsäure lässt sich auch die freie Säure verwenden. In diesem Falle setzt man dem Essigsäureanhydrid trockenes essigsaures Natrium hinzu. Auch kann statt der Phenylglycin-o-carbonsäure direct die durch Oxydation des Acetyl-o-tolylglycins nach dem in der Patentschrift 102893 beschriebenen Verfahren erhältliche Acetylverbindung benutzt werden. Bei Benutzung anderer Acidylverbindungen der Phenylglycin-o-carbonsäure erhält man ebenfalls das Diacetylindoxyl, indem während der Reaction der Säurerest abgespalten und durch die Acetylgruppe ersetzt wird. — 5 Th. Essigsäureanhydrid werden z. B. zum Sieden erhitzt, 1 Th. trockenes essigsaures Natrium zugefügt und, nachdem Lösung eingetreten ist, 1 Th. Benzoylphenylglycin-o-carbonsäure vom Schmelzpunkte 197° eingetragen. Nach Beendigung der Kohlensäureentwickelung wird die Reactionsmasse nach den Angaben des 1. Beispiels aufgearbeitet. Nach dem Umkrystallisiren des Rohproductes erhält man einen Körper, der sich durch Reactionen, Schmelzpunkt und Analyse als Diacetylindoxyl zu erkennen gibt. — Auch auf diejenigen Substitutionsproducte der Phenylglycin-o-carbonsäure, welche den Substituenten im Benzolkern enthalten, ist das beschriebene Verfahren in gleicher Weise anwendbar, wie aus folgendem Beispiele sich ergibt: In eine siedende Lösung von 1 Th. trockenem essigsauren Natrium in 5 Th. Essigsäureanhydrid trägt man nach und nach unter Rühren 1 Th. Acetylphenylglycin-o-p-dicarbonsäure:

$$C_6H_3\begin{cases} N<\begin{matrix}COCH_3\\CH_2COOH\end{matrix} & (1.)\\ COOH & (2.)\\ COOH & (4.)\end{cases}$$

ein. Letztere Verbindung wird gemäss Pat. 102 893 leicht erhalten durch Oxydation des aus m-Xylidin in üblicher Weise darstellbaren Acetylxylylglycins, und stellt einen in heissem Wasser ziemlich löslichen, in den organischen Lösungsmitteln, wie Aether, schwer löslichen, über 270° unter Zersetzung schmelzenden Körper dar. Während der Reaction scheidet sich bereits ein Theil des in Essigsäureanhydrid schwer löslichen Condensationsproductes ab. Nachdem man am Aufhören der Kohlensäureentwickelung das Ende der Reaction erkannt hat, destillirt man das Essigsäureanhydrid ab und extrahirt den Rückstand mit heissem Wasser. Es hinterbleibt die Diacetylindoxyl-p-carbonsäure:

NCOCH$_3$ / CH / CO / COOH / COCH$_3$

in Form einer schwach gelb gefärbten krystallinischen Masse. Diese ist schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leichter in heissem Eisessig, aus dem sie sich beim Erkalten in sandigen Krystallen ausscheidet. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 250°. In kalter Sodalösung löst sie sich unverändert auf, beim Erwärmen der Lösung hingegen tritt rasch Verseifung ein, wobei die Lösung durch Luftoxydation schnell die intensiv blaue Färbung der Indigodicarbonsäurelösung annimmt.

Verfahren zur Darstellung von Indoxylmethylketon der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 111 890) besteht darin, dass man einen Ester der Acetonylanthranilsäure der Einwirkung von Natriumalkoholat oder metallischem Natrium unterwirft. 330 Th. Anthranilsäureäthylester und 92,5 Th. Chloraceton werden bis zum Verschwinden des Chloracetons auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Beendigung der Umsetzung setzt man die Lösung von 55 Th. Soda zu und nimmt das entstandene Gemisch von Acetonylanthranilsäureester und Anthranilsäureester in 1000 Th. Benzol auf. In die gut getrocknete Lösung trägt man nun 23 Th. fein zertheiltes metallisches Natrium ein. Die Reaction kann durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol und durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Der Verlauf wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}C{\begin{array}{l}OC_2H_5\\ O\end{array}}\\ NH.CH_2.CO.CH_3\end{array}\right. + Na =$$

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}C(ONa)\\ NH\end{array}\right\}C.CO.CH_3 + C_2H_5OH + H.$$

Statt des metallischen Natriums kann auch Natriumalkoholat angewendet werden. Zweckmässig bedient man sich einer alkoholischen Lösung, wie man sie für vorliegendes Beispiel durch Auflösen von 23 Th. Natrium in 300 Th. absolutem Alkohol bei mässiger Wärme erhält. Nach beendeter Reaction lässt man erkalten und schüttelt zur Zersetzung der Natriumverbindung mit verdünnter Säure durch. — Der Benzolschicht, die ausser dem Indoxylmethylketon noch Anthranilsäureester enthält, kann ersteres durch verdünnte Alkalilauge entzogen werden. Aus der alkalischen Lösung wird das Keton durch Kohlensäure nur theilweise ausgefällt, vollständig erst durch Essigsäure oder verdünnte Mineralsäuren. Es ist eine schwach gelbliche Verbindung vom Schmelzpunkt 133°, leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Chloroform. Beim Erhitzen mit Aetzalkali entsteht eine gelbe Schmelze, deren wässerige Lösung an der Luft Indigo ausscheidet. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Indoxylmethylketon mit gelber Farbe, die beim Erwärmen unter Indigobildung in Blau übergeht. Als Keton ist der Körper dadurch charakterisirt, dass er mit Phenylhydrazin ein Hydrazon bildet und beim Erwärmen mit alkalischer Hypochloritlösung Chloroform abspaltet. — In diesem Beispiel kann ohne Aenderung des Resultates der Anthranilsäureäthylester durch einen beliebigen anderen Anthranilsäureester erzetzt werden, z. B. durch den Methylester oder den Isoamylester. — Das Indoxylmethylketon ist wegen seiner leichten Ueberführbarkeit in Indigo für die Darstellung dieses Farbstoffes von Wichtigkeit.

Zur Darstellung von Chlorindigo unterwirft A. v. Janson (D. R. P. Nr. 112 400) o-Chlor-o-nitrobenzaldehyd zusammen mit Aceton oder dessen Ersatzmitteln, wie Brenztraubensäure, Acetaldehyd, der Einwirkung von alkalischen Condensationsmitteln. 1 k o-Chlor-o-nitrobenzaldehyd wird in 6 k Aceton gelöst und unter Kühlen und Umrühren so lange 1proc. Natronlauge zugetropft, bis die auftretende Blaufärbung den Beginn der Indigobildung anzeigt. Man unterbricht nun den Zusatz der Natronlauge und lässt 10 Stunden weiter rühren. Nach dieser Zeit hat sich das Condensationsproduct des Chlornitroaldehyds mit Aceton in durch etwas Indogo bläulich gefärbten Krystallen fast vollständig ausgeschieden (Schmelzp. 134°). Es wird durch Filtriren von dem wässerigen Aceton getrennt und in möglichst wenig reinem Aceton gelöst.

Diese Lösung lässt man unter gutem Umrühren langsam in eine Lösung von 1,2 *l* Natronlauge (40° B.) in 100 *l* Wasser einlaufen. Die Indigobildung beginnt sofort. Wenn keine weitere Zunahme der Indigomenge zu bemerken ist, wird der Indigo auf einem Filter gesammelt. — In der Hydrosulfitküpe verküpt sich der Chlorindigo leichter als gewöhnlicher Indigo und seine Küpe gibt viel schönere Färbungen als die Küpe des gewöhnlichen Indigos. Das Chlorindigweiss scheint auch eine grössere Affinität zur Faser zu haben als gewöhnlicher Indigo. — Der aus o-Chlor-o-nitrobenzaldehyd dargestellte Chlorindigo unterscheidet sich ebenso wie vom gewöhnlichen Indigo auch vortheilhaft von demjenigen Chlorindigo, der nach dem in den Pat. 30 329 und 33 064 beschriebenen Verfahren aus m-Chlornitrobenzaldehyd gewonnen werden kann. Dieser m-Chlorindigo zeigt nämlich in seinen Färbungen keine auffallende Verschiedenheit von Indigo, während die Färbungen mit o-Chlorindigo lebhafter sind und namentlich schönen Grünstich zeigen.

Verfahren zur Darstellung von Isonitrosoäthenyldiphenylamidin der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \diagdown & & \diagup H \\ & C - C & \\ C_6H_5N \diagup\!\!\!\diagup & & \diagdown\!\!\!\diagdown NOH \end{matrix}$$

von J. R. Geigy & Cp. (D. R. P. Nr. 113 848) besteht darin, dass man Chloralhydrat auf Anilin bei Gegenwart von salzsaurem Hydroxylamin einwirken lässt. Diese Verbindung ist durch die Fähigkeit ausgezeichnet, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure unter Ammoniakabspaltung in ein Isatinderivat überzugehen, welches seinerseits sich glatt in Isatin oder in Indigo umwandeln lässt. — In einem mit Rückflusskühler und Rührwerk versehenen Gefäss wird ein Gemisch von 14 Th. salzsaurem Hydroxylamin, 60 Th. Wasser und 90 Th. Anilin auf 90 bis 100° erhitzt, worauf man unter Rühren 33 Th. Chloralhydrat in kleinen Portionen in der Weise vorsichtig einträgt, dass man die nach jedem Zusatz eintretende stürmische Reaction vorbeigehen lässt, bevor man weitere Mengen zugibt. Das anfänglich zwei Schichten bildende Gemisch ist nach beendeter Reaction homogen geworden und hat sich tief gelb gefärbt. Nach vollständigem Erkalten wird es mit 500 Th. Eiswasser und 120 Th. Natronlauge von 40° B. gut durchgemischt, damit das gebildete Isonitrosoäthenyldiphenylamidin in Lösung geht. Das überschüssige Anilin, sowie alkaliunlösliche Nebenproducte werden sodann durch wiederholte Extraction mit Aether entfernt, worauf man mit Essigsäure ansäuert und den in öligen Tropfen sich ausscheidenden Nitrosokörper ebenfalls in Aether aufnimmt. Ersterer hinterbleibt nach Abdestilliren des Aethers als gelbes, dickflüssiges, mit der Zeit krystallinisch erstarrendes Oel, das ohne weitere Reinigung direct auf Isatinderivate verarbeitet werden kann. Zur Darstellung eines analysenreinen Präparates wird das Rohproduct in 40proc. Essigsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und von den ausgeschiedenen Unreinigkeiten abfiltrirt. Der nun aus dem Filtrat auf Zusatz von Soda in gelblichen

krystallinischen Flocken ausfallende Nitrosokörper wird abfiltrirt, gewaschen und getrocknet.

Zur Darstellung eines Thioamids von der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH \\ C_6H_5N \end{array} \!\!>\! C - C \!\!<\! \begin{array}{l} NH_2 \\ S \end{array}$$

behandelt man nach Geigy & Cp. (D. R. P. Nr. 113 978) Hydrocyancarbodiphenylimid mit gelbem Schwefelammonium. In einem geschlossenen Kessel mit Rührwerk werden 20 k fein gepulvertes Hydrocyancarbodiphenylimid mit 50 k einer gelben Schwefelammoniumlösung gemischt, welche in der Weise dargestellt wurde, dass man in 45 k 21- bis 22proc. Ammoniak 3 k Schwefelwasserstoff einleitete und hierauf in der noch farblosen Schwefelammoniumlösung 2,5 k gepulverten Schwefel auflöste oder auch, jedoch weniger zweckmässig, dass man in die 45 k Ammoniak 5 k Schwefelwasserstoff einleitete und die Lösung mehrere Tage, d. h. so lange stehen liess, bis sie sich stark gelb gefärbt hatte. Die durch Rühren bei einer Temperatur von 25 bis 35° beförderte Bildung des Thioamides ist beendet, sobald eine abfiltrirte und ausgewaschene Probe desselben sich in verdünnter Salzsäure vollständig löst, was je nach der innegehaltenen Temperatur in ein bis zwei Tagen der Fall ist. Das gebildete Thioamid, ein citronengelbes Krystallpulver, wird sodann abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es dünne, goldgelbe, glänzende Prismen, die bei 161 bis 162° schmelzen und sich in verdünnten Mineralsäuren, beim Erwärmen auch in verdünnter Natronlauge lösen. Das Chlorhydrat krystallisirt in gut ausgebildeten, zu Büscheln gruppirten gelblichen Prismen. — Die Verbindung dient als Zwischenproduct zur Darstellung von Isatinderivaten und von künstlichem Indigo.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 115 464 hat sich gezeigt, dass gleich dem Hydrocyancarbodiphenylimid auch die noch unbekannten Homologen desselben (welche man nach dem Verfahren des Pat. 116 563 gewinnt) durch Behandlung mit gelbem Schwefelammonium in die homologen Thioamide übergehen. — 20 k fein pulverisirtes Hydrocyancarbodi-o-tolylimid werden in einem geschlossenen Gefässe mit 50 k der oben beschriebenen Ammoniumdisulfidlösung gut gemischt und so lange bei einer Temperatur von 25 bis 30° digerirt, bis eine abfiltrirte und ausgewaschene Probe sich in verdünnten Säuren vollständig löst. Das nun gebildete Thioamid von der Formel

$$(CH_3)C_6H_4-NH-C(:N-C_6H_4(CH_3))-CS-NH_2$$

ein gelbes Krystallpulver, wird abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es rein gelbe, tafelförmige Krystalle

vom Schmelzp. 139°. Löst sich sehr leicht in Aether, Aceton, heissem Sprit und Benzol, schwer jedoch in kaltem Sprit oder Benzol. Löst sich ferner sowohl in verdünnten Säuren wie Alkalien. — Das Thioamid aus Hydrocyancarbodi-p-tolylimid wird unter den nämlichen Bedingungen dargestellt wie das o-Tolylthioamid, doch geht die Reaction sehr langsam zu Ende, so dass man das abfiltrirte Thioamid zweckmässig zur Reinigung noch in verdünnter Salzsäure löst, aus der filtrirten Lösung mit Ammoniak wieder ausfällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es so in Form gelbbrauner tafelförmiger Krystalle vom Schmelzp. 143 bis 144°, die sich in der Kälte in Alkohol und Benzol ziemlich schwer, leicht dagegen in der Hitze lösen. Sehr leicht löslich in Aceton, weniger leicht in Aether. Verhalten gegen Säuren und Alkalien gleich dem des Orthotolylthioamids. — Thioamid aus Hydrocyancarbophenyl-o-tolylimid bildet olivgrün glänzende Prismen vom Schmelzp. 134°. Leicht löslich in Aceton. In Aether, Alkohol und Benzol in der Kälte ziemlich schwer, heiss jedoch leicht löslich. — Thioamid aus Hydrocyancarbophenyl-p-tolylimid bildet kleine, gelbe, undeutliche Prismen vom Schmelzp. 139°. Löslichkeit wie bei den vorigen. — Diese Thioamide dienen als Zwischenproducte zur Darstellung von Indigo, Tolylindigo und Methylisatinen.

Zur Darstellung von Isatin erhitzt man nach Geigy & Cp. (D. R. P. Nr. 113 979) α-Isatinanilid mit verdünnten Mineralsäuren. In ein Gemisch von 1 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Wasser wird 1 Th. α-Isatinanilid eingetragen und hierauf langsam zum Kochen erhizt. Der anfänglich sich bildende rothe Brei von schwefelsaurem Anilid geht beim Aufwärmen schnell in Lösung, dafür beginnt bald die Ausscheidung von Isatin in bräunlichen Krystallen. Nach beendeter Spaltung lässt man erkalten und filtrirt das ausgeschiedene Isatin ab, das man zur Reinigung noch aus Wasser umkrystallisirt.

Verfahren zur Darstellung von α-Isatinanilid von Geigy & Cp. (D. R. P. Nr. 113 980) besteht darin, dass man das nach Pat. 113 978 erhältliche Thioamid in erwärmte concentrirte Schwefelsäure einträgt und nach erfolgtem Farbenumschlag in Gelbroth das entstandene α-Isatinanilid durch directes Einfliessenlassen der erkalteten schwefelsauren Lösung in überschüssige, mit Eis versetzte Sodalösung ausfällt. 80 k concentrirte Schwefelsäure werden auf 90° aufgewärmt, worauf man allmählich unter Rühren 20 k des gemäss Pat. 113 978 darstellbaren, gut getrockneten Thioamides event. unter Kühlung so einträgt, dass die nach jedem Zusatz eintretende Selbsterwärmung 95° nicht überschreitet. Unter lebhafter Entwickelung von Schwefeldioxyd geht das Thioamid in Lösung, die Schwefelsäure färbt sich anfänglich dunkelbraunviolett, schliesslich intensiv gelbroth. Nachdem Alles eingetragen ist, steigert man die Temperatur auf 105 bis 110° so lange, bis die Entwickelung von schwefliger Säure aufhört. Alsdann lässt man vollständig erkalten und giesst die concentrirt schwefelsaure Lösung unter gutem Rühren direct in überschüssige, mit genügend Eis versetzte Soda-

lösung. Das in braunen krystallinischen Flocken sich abscheidende α-Isatinanilid wird abfiltrirt, gepresst und bei gelinder Wärme getrocknet. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol oder Schwefelkohlenstoff kann es von dem bei der Reaction frei gewordenen und ihm noch beigemischten Schwefel getrennt werden.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 115465 wurde gefunden, dass sich allgemein Thioamide von der Formel

$$\begin{array}{c} RNH.C:NR \\ | \\ H_2N.C:S \end{array}$$

(R = Phenyl-, Tolyl-Xylyl-Naphtyl-)

in die entsprechenden α-Isatinderivate umwandeln lassen. 20 k des gemäss Pat. 115464 aus Hydrocyancarbodi-o-tolylimid erhältlichen Thioamids werden unter den im Hauptpatent angegebenen Bedingungen in 80 k auf 90° erwärmte Schwefelsäure eingetragen, wobei die schon früher beschriebenen Farbenerscheinungen auftreten. Auch die weitere Verarbeitung ist ganz ebenso wie die beim α-Isatinanilid. o-Methylisatin-α-o-toluidid krystallisirt aus Alkohol in braunrothen, kleinen spiessförmigen Krystallen, die bei 140° schmelzen. Lösen sich leicht in Alkohol, Aceton, Aether mit braunrother, in heissem Benzol mit himbeerrother Farbe. Die braune Farbe der alkoholischen Lösung schlägt auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge in ein intensives Blau um. — p-Methylisatin-α-p-toluidid aus dem Thioamid des Hydrocyancarbodi-p-tolylimids, analog dem Verfahren des Hauptpatentes dargestellt, bildet aus Benzol krystallisirt feine dunkelbraunviolette Nädelchen, die unter vorhergehender Zersetzung gegen 180° schmelzen. Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol mit brauner Farbe. Benzol löst es in der Hitze leicht, ziemlich schwer aber in der Kälte mit blaurother Farbe. Mit ähnlicher, aber etwas gelberer Nüance in Aether löslich. Die braune Farbe der alkoholischen Lösung geht mit Natronlauge ebenfalls in ein reines Blau über. — Wird das aus Hydrocyancarbophenyl-o-tolylimid erhältliche Thioamid der Condensation vermittels Schwefelsäure unterworfen, so tritt der Ringschluss hauptsächlich nach der Phenylgruppe, daneben aber auch zum Theil nach der Tolylgruppe hin ein und man erhält ein Gemisch von Isatin-α-o-toluid mit wenig o-Methylisatin-α-anilid. Krystallisirt aus Benzol in dunkelbraunvioletten Nadeln, die zwischen 152 bis 160° schmelzen, im Uebrigen die gleichen Eigenschaften besitzen wie die vorhergehenden Verbindungen. — p-Methylisatin-α-anilid und Isatin-α-p-toluidid. Ein Gemisch von diesen, in dem das Isatin-α-p-toluidid vorherrscht, entsteht bei der Condensation des Thioamides aus Hydrocyancarbophenyl-p-tolylimid. Krystallisirt aus Alkohol in braunrothen, undeutlichen, kleinen Prismen, die bei 150 bis 153° schmelzen. Die neuen Isatinderivate dienen als Zwischenproducte zur Darstellung von Indigo, Tolylindigo und Methylisatinen.

Verfahren zur Darstellung von α-Isatinanilid von Geigy & Cp. (D. R. P. Nr. 113 981) besteht darin, dass man das nach Patent 113 848 erhältliche Isonitrosoäthenyldiphenylamidin in erwärmte concentrirte Schwefelsäure einträgt und nach erfolgtem Farbenumschlag in Gelbroth das entstandene Isatinanilid durch directes Einfliessenlassen der erkalteten schwefelsauren Lösung in überschüssige, mit Eis versetzte Sodalösung ausfällt. 80 k concentrirte Schwefelsäure werden auf 40 bis 50° aufgewärmt, worauf man allmählich unter Rühren 20 k des nach Patent 113 848 darstellbaren Isonitrosoäthenyldiphenylamidins, event. unter Kühlung so einträgt, dass die nach jedem Zusatz eintretende Selbsterwärmung 95° nicht überschreitet. Die anfänglich röthlich gelbe schwefelsaure Lösung des Isonitrosokörpers färbt sich mit steigender Temperatur schwärzlich braunviolett. Nachdem alles eingetragen ist, steigert man die Temperatur auf 105 bis 110° so lange, bis vollständiger Farbenumschlag in ein intensives Gelbroth stattgefunden hat. Alsdann lässt man erkalten und giesst die concentrirt schwefelsaure Lösung unter gutem Rühren direct in überschüssige, mit genügend Eis versetzte Sodalösung. Das in braunen krystallinischen Flocken sich abscheidende α-Isatinanilid wird abfiltrirt, gepresst und bei gelinder Wärme getrocknet. — α-Isatinanilid kann direct sowohl in Isatin wie in Indigo übergeführt werden.

Verfahren zur Darstellung von Hydrocyancarbodiphenylimid aus Thiocarbanilid von Geigy & Cp. (D.R.P. Nr. 115 169) besteht darin, dass man Thiocarbanilid, in einem geeigneten Mittel gelöst oder suspendirt, durch Einwirkung von Bleioxyden oder basischen Bleisalzen, vornehmlich basischem Bleicarbonat (Bleiweiss), bei Gegenwart eines Alkalicyanides oder an Stelle dieser Gemische durch Einwirkung von basischem Bleicyanid in Hydrocyancarbodiphenylimid überführt. In einem Kessel mit Rührwerk werden 7 k 98proc. Cyankalium (oder die äquivalente Menge geringer procentiges Cyankalium oder auch Cyannatrium) in 20 *l* Wasser gelöst. Dieser Lösung werden weiter 30 k Bleiweiss, 20 k Thiocarbanilid und 50 k Sprit zugefügt, worauf man unter Rühren langsam auf 50 bis 60° aufwärmt. Schon nach kurzer Zeit ist die Reaction beendet, was sich daran erkennen lässt, dass eine vom Bleisulfid abfiltrirte Probe, mit Bleicarbonat gekocht, dasselbe nicht mehr schwärzt. Man lässt erkalten, verdünnt den Kesselinhalt mit Wasser und filtrirt das Gemisch von Bleisulfid und Hydrocyanid ab. Nach dem Pressen und Trocknen wird in einem Extractionsapparat das Cyanid durch Aether oder Sprit von dem Schwefelblei getrennt. Letzteres wird durch Salzsäure in Chlorblei und dieses wieder in Bleiweiss übergeführt. — In diesem Beispiel kann man den Alkohol weglassen, doch muss in dem Falle das fein pulverisirte Thiocarbanilid mit dem Bleiweiss und der etwa 10proc. wässerigen Cyankaliumlösung sehr innig gemischt werden, auch geht die Umsetzung, die schon bei 30 bis 40° beginnt, alsdann etwas langsamer vor sich. Im Weiteren kann das Bleiweiss durch ein anderes basisches Bleisalz, wie z. B. Blei-

oxychlorid, ersetzt werden. — 20 k fein pulverisirtes Thiocarbanilid, innig mit 100 k einer 40proc. Paste von basischem Bleicyanid gemischt, werden etwa 1 Stunde, d. h. bis zur vollendeten Umsetzung, auf 50 bis 60° erwärmt. Das entstandene Cyanid wird von dem Bleisulfid in schon beschriebener Weise getrennt. — 20 k Thiocarbanilid werden zuerst mit 60 k einer 67proc. Paste von gefälltem Bleioxyd oder der entsprechenden Menge Bleihydroxyd, sodann mit einer Lösung von 7 k 98proc. Cyankalium in 20 *l* Wasser gut gemischt, worauf man noch 50 k Sprit zufügt und nun unter Rühren auf 50 bis 60° aufwärmt. Die weitere Verarbeitung ist gleich der im 1. Beispiel. — Das so direct in grosser Reinheit erhältliche Hydrocyancarbodiphenylimid dient als Zwischenproduct zur Darstellung von künstlichem Indigo. In seinen Eigenschaften stimmt es vollständig mit den von Laubenheimer über Hydrocyancarbodiphenylimid gemachten Angaben überein und kann in Folge seiner Reinheit sofort weiter verarbeitet werden.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 116 563 lassen sich mit gleich gutem Erfolg auch die noch unbekannten Homologen dieser Verbindung darstellen, indem man als Ausgangsmaterial an Stelle des Thiocarbanilids die Ditolyl- oder Phenyltolylthioharnstoffe setzt. — Zur Herstellung von Hydrocyancarbodi-o-tolylimid werden 7 k 98proc. Cyankalium (oder die äquivalente Menge Cyannatrium) in 20 *l* Wasser gelöst und mit 30 k Bleiweiss zu einem homogenen Brei verrührt. Zu demselben gibt man 24 k Di-o-tolylthioharnstoff und 50 k Sprit und mischt gut durch. Die Umsetzung, die zum grossen Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur verläuft, wird nach 12 Stunden durch Erwärmen der Reactionsmasse auf 40 bis 60° zu Ende geführt, welches sich daran erkennen lässt, dass eine vom Bleisulfid abfiltrirte Probe, mit Bleicarbonat gekocht, dasselbe nicht mehr schwärzt. Nach Erkalten wird mit Wasser verdünnt, das Gemisch von Bleisulfid und Hydrocyancarbodi-o-tolylimid abfiltrirt, getrocknet und letzteres durch Ausziehen mit Sprit oder Aether von dem Schwefelblei getrennt. Auch hier kann das Verfahren in verschiedenster, bereits in dem Hauptpat. beschriebener Weise abgeändert werden. — Hydrocyancarbodi-p-tolylimid wird aus Di-p-tolylthioharnstoff (Lieb. Ann. 126, 160) analog dem Di-o-tolylcyanid und unter Einhaltung der nämlichen Mengenverhältnisse dargestellt. Krystallisirt aus Alkohol in hellgelben langen Nadeln vom Schmelzpunkt 124°, die sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol lösen. Gegen Schwefelsäure verhält sich Hydrocyancarbodi-p-tolylimid ganz wie die Orthoverbindung. — Hydrocyancarbophenyl-o-tolylimid aus Phenyl-o-tolylthioharnstoff (Ber. deutsch. 13, 137) bildet ein schwach gelbes krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 90 bis 91°. Verhält sich gegen Lösungsmittel gleich den obigen Cyaniden. — Hydrocyancarbophenyl-p-tolylimid lässt sich aus Phenyl-p-tolylthioharnstoff (Ber. deutsch. 13, 137) darstellen. Bildet aus Alkohol umkrystallisirt schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 103 bis 104°, welche die gleiche Löslichkeit wie die vorhergehenden Verbindungen zeigen.

Diese Hydrocyancarbodiimide dienen als Zwischenproducte zur Darstellung von Indigo, Tolylindigo und Methylisatinen.

Nitrotoluylaldehyde der Société chimique des usines du Rhône (D. R. P. Nr. 113 604). Bei der Nitrirung von m-Toluylaldehyd wird ein Oel gewonnen, das gemäss Pat. 21 683 direct zur Indigodarstellung verwendet werden soll. Durch weitere Versuche ist festgestellt, dass das bei der Nitrirung von m-Toluylaldehyd ein Oel erhalten wird, das mindestens drei Nitrotoluylaldehyde enthält. Von den Nitrotoluylaldehyden können aber nothwendiger Weise nur die zwei Verbindungen zur Indigobildung geeignet sein, bei denen sich die Nitrogruppe in o-Stellung zur Aldehydgruppe befindet. Das Verfahren liefert zwei in methylirten Indigo überführbare Aldehyde, von denen der eine bei 44°, der andere bei 64° schmilzt. Die Aldehyde werden nach vorliegendem Verfahren durch Destillation des bei der Nitrirung von m-Toluylaldehyd erhaltenen Oels unter vermindertem Drucke erhalten. Unter einem Drucke von 2 mm geht alles zwischen 135 und 145° über; die ersten $^2/_3$ des Destillats, auf 0° abgekühlt, lassen einen Nitrotoluylaldehyd auskrystallisiren, der nach Abfiltriren im Vacuum bei 0° und Umkrystallisiren bei 64° schmilzt. Das letzte Drittel, ebenfalls auf 0° abgekühlt, gibt den in gelben Nadeln krystallisirenden Aldehyd vom Schmelzpunkt 43 bis 44°. Die von den Krystallen abgetrennten Flüssigkeiten können wieder fractionirt destillirt werden, bis selbst bei — 10° keine Krystalle mehr ausgeschieden werden. Die beiden Aldehyde liefern jeder für sich mit Leichtigkeit einen Indigo in sehr reiner Nüance, von denen der eine grün- und der andere rothstichig ist. Die Bedingungen, die hierfür aber nothwendig sind, sind für jeden Aldehyd verschieden. Es muss also ein Gemisch beider Aldehyde, wie es gemäss Pat. 21 683 erhalten wird, bei der Umwandlung in Indigo sehr unvollkommene Ergebnisse liefern.

Indigogewinnung. Hazewinkel (Chemzg. 1900, 339) will die Indigogewinnung in Java verbessern, meint aber selbst, sein — nicht veröffentliches — Verfahren sei sehr complicirt.

2. **Farbstoffe der Benzolgruppe.** Darstellung neuer Farbstoffe auf elektrischem Wege. Folgendes Verfahren führt nach W. Löb (D. R. P. Nr. 116 336) allgemein zu Farbstoffen, welche mit den Indulinen und Nigrosinen Aehnlichkeit haben, ohne jedoch mit ihnen identisch zu sein. Sie unterscheiden sich von diesen sowohl in ihrer Constitution und ihrem Verhalten, wie in den Farbstoffnüancen — Nitrokörper werden durch elektrolytische Reduction in saurer Lösung zunächst in Hydroxylaminderivate übergeführt. Durch Zusatz geeigneter Mittel kann man diese Phase festhalten, wie durch Formaldehyd (Pat. 99 312 und 100 610) oder durch Benzaldehyd (Pat. 96 564). Wendet man nun aromatische Basen in Gegenwart ihrer salzsauren Salze (erstere im Ueberschuss) an, so vereinigen sich Basen und reducirte Nitrokörper bei der elektrolytischen Reduction bei gewöhnlicher Temperatur zu den Farbstoffen. Man erhält im Allgemeinen basische Stoffe; die Reaction

verläuft jedenfalls complicirt, so dass man eine Reihe von Condensationen annehmen muss. — Wenn man eine aromatische Base, wie Anilin oder die Toluidine oder Alkylderivate dieser Basen mit so viel rauchender Salzsäure versetzt, dass nur ein Theil der Base abgesättigt ist, so erhält man eine Lösung von grossem Lösungsvermögen und, was hier wesentlich ist, von ungemeiner Dissociationsfähigkeit. In ihr werden die Nitrokörper gelöst und der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen. Ist das Endproduct in Salzsäure unlöslich, so wird es zunächst ausgefällt und aus dem alkalischen Filtrat die verwendete Base wieder gewonnen. Im anderen Falle entfernt man aus alkalischer Flüssigkeit zunächst die angewendete Base und gewinnt aus dem Rückstand den Farbstoff. — Das Verfahren scheint allgemein zu sein, indem sowohl bezüglich der Anwendung der Basen, wie insbesondere der Nitrokörper weiter Spielraum gegeben ist. — Man verwendet Nickel- oder sonstige geeignete Elektroden als Kathoden und elektrolysirt mit Stromdichten, deren Grösse innerhalb weiter Grenzen von keiner Bedeutung zu sein scheint bis zum Auftreten einer Wasserstoffentwickelung. Folgende Beispiele mit Anilin als Lösungsmittel sollen das Verfahren veranschaulichen. Man stellt zunächst die Anilinlösung dar, indem man zwei Theile Anilin mit einem Theil rauchender Salzsäure mischt. Zu bemerken ist, dass einige der im Folgenden beschriebenen Beispiele bei längerer Einwirkung des Stromes Leukokörper liefern, welche sich jedoch im Laufe der Verarbeitung zu den Farbstoffen oxydiren. 10 Th. p-Nitrophenol werden in 40 bis 60 Th. der Anilinlösung gelöst und die klare Flüssigkeit der Einwirkung des Stromes unterworfen. Durch Uebersättigen mit Salzsäure erhält man einen braunen Niederschlag, der nach dem Digeriren mit Ammoniak die freie Base liefert. Aus Alkohol erhält man sie in bronzebraunen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 196 bis 197°. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer löslich in Aether, schwer löslich in Alkohol. In concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure entsteht eine rothviolette Lösung. — o-Nitrophenol führt zu zwei Farbstoffen. Die tief indigoblaue Lösung gibt auf Zusatz von Salzsäure einen blaugrünen Niederschlag, welchem durch Alkohol in der Kälte ein blaues Salz entzogen wird, aus welchem durch Ammoniak die freie Base als blaues Pulver gewonnen wird. Die Base ist mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure und in Alkohol löslich und wird aus letzterem durch Aether gefällt. Im Gegensatz hierzu ist der in Alkohol schwer lösliche Körper in Aether leicht löslich. Die Base bildet aus Alkohol bronzefarbene Blätter vom Schmelzpunkt 203 bis 204° und ähnelt dem aus p-Nitrophenol gewonnenen Stoffe. — m-Nitranilin führt ebenfalls zu zwei Farbstoffen basischer Natur, deren Trennung dadurch leicht zu bewerkstelligen ist, dass der in geringer Menge entstehende bronzefarbene Körper in Aether löslich, der als Hauptproduct entstehende schwarz-grünblaue Körper in Aether unlöslich ist. Man gewinnt das Basengemisch nach Entfernung des Anilins aus der alkalischen Flüssig-

keit als graublauen Niederschlag. Beide Basen lösen sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte rothviolett, beim Erwärmen schlägt die Farbe in blau um. — α-Nitronaphtalin liefert einen violett gefärbten, basischen Farbstoff, der in Wasser unlöslich, in Alkohol mit tief violetter Farbe leicht löslich ist. Concentrirte Schwefelsäure nimmt den Körper mit der gleichen Farbe auf. — $\alpha_1\alpha_2$-Nitronaphtol liefert einen Farbstoff, welcher beim Ansäuern der Reactionslösung als dunkelviolettes Pulver ausfällt, das in Alkohol mit violetter Farbe leicht löslich ist. — Alizarinorange (Nitroalizarin) wird durch die gleiche Behandlung in einen sauren Farbstoff von chocoladenbrauner Färbung übergeführt, welcher in Alkohol und concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich ist und sich in Alkalien zu einer tiefblauen Flüssigkeit leicht löst. — 4-Nitranilin-3-sulfosäure führt zu einem leicht in Wasser, Alkalien und Säuren sowie Alkohol löslichen rothvioletten Farbstoff. — Diese darstellbaren Stoffe sollen als Farbstoffe Verwendung finden. Die Ausfärbungen werden nach den für die spritlöslichen und wasserlöslichen Induline gegebenen Vorschriften ausgeführt. (Vgl. Z. Elektr. 1900, 300.)

Verfahren zur Darstellung basischer Acridinfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. Nr. 107 626) besteht darin, dass man o-Amidobenzylalphylamin und seine Homologen mit den Chlorhydraten von m-Diaminen mit oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln auf höhere Temperatur erhitzt. Gleiche Theile o-Amidobenzylanilin (oder eines seiner Homologen) und m-Toluylendiaminchlorhydrat werden in einem mit Rührwerk versehenen Kessel langsam auf 180 bis 190° angeheizt. Man hält nun die Temperatur auf dieser Höhe, bis eine dickflüssige Schmelze entstanden ist und eine Zunahme der Farbstoffbildung nicht beobachtet wird. Die erkaltete Schmelze wird zerkleinert und in einem Abtreiber der Behandlung mit heissem Wasser und Wasserdampf unterworfen. Es geht dann das bei der Reaction abgespaltene Amin der o-Amidobenzylbase mit dem Wasserdampf über. Die zurückbleibende Farbstofflösung wird filtrirt und der Farbstoff ausgesalzen. — 22 Th. o-Amidobenzyl-p-toluidin (erhalten durch Condensation von Anhydroformaldehyd-p-toluidin mit p-Toluidin (Pat. 105 797), 15 Th. p-Toluidin und 20 Th. m-Phenylendiaminchlorhydrat werden unter Zusatz von 4 Th. Nitrobenzol und 1 Th. Eisenchlorür in einem mit Rührwerk versehenen Kessel langsam auf 180 bis 190° erhitzt und die Masse bis zur Vollendung der Farbstoffbildung auf dieser Höhe gehalten. Die Aufarbeitung der Schmelze erfolgt wie oben. In diesen Beispielen kann das o-Amidobenzylanilin bez. o-Amidoxylyl-p-toluidin durch o-Amidobenzyl-o-toluidin, o-Amidobenzyl-p-toluidin, o-Amidobenzyl-xylidin oder die oben erwähnten Homologen des o-Amidobenzylanilins ersetzt werden. — Die so erhaltenen Farbstoffe bilden dunkle, in heissem Wasser leicht mit röthlich gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz lösliche Pulver. Ammoniak und Alkalien fällen aus der wässerigen Lösung die Basen als gelbe Niederschläge, die in Alkohol und Aether mit schwach gelber Farbe und

starker Fluorescenz löslich sind. — Die Farbstoffe eignen sich besonders zum Färben von tannirter Baumwolle und von Leder. Die mittels o-Amidobenzylalphylamin hergestellten Farbstoffe besitzen eine sehr trübe Nüance. Der aus dem Condensationsproduct von Formaldehyd mit p-Toluidin und m-Toluylendiamin erhaltene Farbstoff liefert ein ziemlich reines, der mit m-Phenylendiamin dargestellte ein sehr rothes Gelb. Das Condensationsproduct des Formaldehyds mit m-Xylidin liefert Farbstoffe von etwas bräunlicher Nüance; auch hier ist der mit m-Phenylendiamin erhaltene Farbstoff rothstichiger als der mit m-Toluylendiamin dargestellte.

Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunen Acridinfarbstoffen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. Nr. 114261) besteht darin, dass man die im Pat. 79250 beschriebenen Säurederivate der m-Amidoalkyldiamidobenzhydrole mit solchen Monaminen oder Diaminen, in welche der Methankohlenstoff in o-Stellung zu einer Amidogruppe eingreift, bei Gegenwart von Säuren condensirt und die so erhältlichen Basen durch Erhitzen mit Säuren und eventuell nachfolgende Oxydation in die Farbstoffe überführt. 32,7 k Acetyl-m-amidotetramethyldiamidobenzhydrol werden in einer Mischung von 20 k 36,5proc. Salzsäure mit 3 hl Wasser und 25 k 50proc. Essigsäure gelöst und in die entstandene Lösung 12,2 k fein gepulvertes m-Toluylendiamin eingetragen. Schon nach kurzer Zeit ist das Hydrol verschwunden. Man versetzt darauf mit überschüssiger Natronlauge, wodurch die neue Base als schwach gefärbter flockiger Niederschlag ausgefällt wird. Dieser wird filtrirt und darauf direct in 300 k 20proc. Schwefelsäure gelöst. Diese Lösung wird in einem verbleiten Kessel mit Rückflusskühler 6 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Zu der so erhaltenen Lösung wird nach theilweiser Abstumpfung der Säure durch Alkalien und nach dem Erkalten behufs völliger Oxydation eine Lösung von 30 k Eisenchlorid zugesetzt. Der Farbstoff wird dann mit Kochsalz und Chlorzink ausgefällt. Man erhält den Farbstoff so als ein braunes Harz, welches nach einiger Zeit zu einer festen Masse erstarrt, die nach dem Trocknen leicht pulverisirt werden kann. Das so erhaltene braune Farbstoffpulver ist leicht schon in kaltem Wasser mit braungelber Farbe löslich und färbt tannirte Baumwolle sowie Leder in sehr klaren gelben phosphinähnlichen Tönen an.

Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 116353 ist es gelungen, ein wesentlich einfacheres Verfahren aufzufinden. Es wurde nämlich gefunden, dass es zur Darstellung obiger Farbstoffe nicht erforderlich ist, von den genannten Säurederivaten der Hydrole auszugehen, sondern dass man direct die als Ausgangsmaterial für die Darstellung der genannten Hydrole dienenden Amidotetraalkyldiamidodiphenylmethane verwenden kann. Wenn man nämlich diese Methane z. B. mit dem gleichen Molecül salzsauren Toluylendiamins auf höhere Temperaturen erhitzt, so beginnt bereits nach kurzer Zeit die Bildung des gelben Farbstoffs, der nach dem Pat. 114261 aus der durch Condensation des acetylirten Hydrols mit

Toluylendiamin erhältlichen Base durch Erhitzen mit Säuren und nachfolgende Oxydation gewonnen wird. 27 k Amidotetramethyldiamidodiphenylmethan werden mit 20 k salzsauren m-Toluylendiamins innig gemischt und in einem emaillirten Kessel unter gutem Rühren auf etwa 160° erhitzt. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Bildung des gelben Farbstoffs. Nach etwa 8stündigem Erhitzen, sobald eine Probe keine Zunahme der Farbstoffbildung erkennen lässt, löst man die Schmelze in schwach salzsäurehaltigem Wasser und fällt aus der tiefgelb gefärbten Lösung den Farbstoff mittels Chlorzink und Kochsalz aus. Der Farbstoff entspricht in allen seinen Eigenschaften dem entsprechenden, in dem Pat. 114 261 beschriebenen Producte. — In analoger Weise verläuft der Process bei Ersatz des m-Amidotetramethyldiamidodiphenylmethans durch seine Analogen. An Stelle des Toluylendiamins lassen sich beliebige andere primäre aromatische Monamine und Diamine verwenden. Mit p-Toluidin z. B. erhält man ein Braun.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Salicylaldehyd und Ketonverbindungen von R. Fabinyi (D. R. P. Nr. 110 520) ist dadurch gekennzeichnet, dass Salicylaldehyd mit Ketonverbindungen von der allgemeinen Formel: $CH_3—CO—CH_2R$ direct und ausschliesslich vermittels concentrirter Schwefelsäure condensirt und der erhaltene Rohstoff in wasserlösliche, Seide direct färbende Sulfonsäuren übergeführt wird. Beispielsweise wird erwähnt, dass aus 100 g Salicylaldehyd, 200 g Aceton und 200 g conc. Schwefelsäure ungefähr 146 g trockenes Pulver hergestellt wurden, welches das Rohmaterial des betreffenden Farbstoffes bildet. Dieses Rohmaterial wird sodann in bekannter Weise, vortheilhaft mittels einer zur Hälfte aus rauchender, zur Hälfte aus concentrirter Schwefelsäure bestehenden Mischung sulfonirt und die erhaltene ölige dunkelrothe Flüssigkeit nach entsprechendem Abstehen mit Wasser vermischt; der sich ausscheidende Niederschlag wird rasch gewaschen und möglichst sofort filtrirt oder zweckmässiger auf Thontellern abgepresst. Der in dieser Weise gewonnene und getrocknete Farbstoff wird in kochendem Wasser (event. Alkohol) gelöst, der kleine Theil, der nicht sulfonirt ist, löst sich hierbei nicht und kann dann mit einer neuen Menge des Rohmaterials nochmals der Sulfonirung unterworfen werden. Aus der erhaltenen dunkelvioletten Lösung wird der Farbstoff durch Abdampfen des Wassers (event. Alkohols) oder durch das gebräuchliche Ausfällen mittels Salz in dunklen, braunrothen brüchigen harzähnlichen Stücken gewonnen, die leicht zu feinem Pulver zerrieben werden können.

Seidenfarbstoff. R. Fabinyi (D. R. P. Nr. 110 521) versuchte 2 Mol. Salicylaldehyd mit 1 Mol. Aceton zu verbinden und benutzte hierzu als Condensationsmittel concentrirtes Natriumhydrat; diese Versuche führten zur Darstellung des, einen neuen Farbstoff bildenden Natriumsalzes des Di-o-oxydibenzalacetons. Setzt man z. B. einer aus 100 g Salicylaldehyd und 24 g Aceton (also 2 Mol. Aldehyd auf 1 Mol. Aceton) bereiteten Mischung 400 cc viermal normalen Natriumhydrates

zu und lässt diese Mischung nach ungefähr 1/4stündlichem starken Schütteln in einer verkorkten Flasche stehen, so wird die anfangs stark dunkelrothe Flüssigkeit nach verhältnissmässig kurzer Zeit zu einer aus grünen, metallisch glänzenden, schuppenförmigen Krystallen bestehenden Masse erstarren; diese wird auf Filtern abgesogen oder auf Thontellern abgepresst und die Krystalle aus heissem Wasser oder besser aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle glitzern in fuchsinähnlicher, grüner Farbe, sind in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich; die Farbe einer 1proc. Lösung ist ein dem Granat ähnliches Roth, die der stark verdünnten Lösung röthlich gelb. Wird dieser verdünnten Lösung Salzsäure zugesetzt, so erhält man einen in Wasser kaum löslichen, gelben Niederschlag, der anfangs breiartig ist, aber sehr bald in lange, blättchenförmige Krystalle übergeht, die nach den Untersuchungsresultaten des Erfinders mit dem Di-o-oxydibenzalaceton identisch sind; die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellte grüne, metallisch glänzende Verbindung ist ein Natriumsalz dieses Di-o-oxydibenzalacetons. Mit der wässerigen Lösung dieses Natriumsalzes kann man Seide unmittelbar schön gelb färben.

Die Darstellung von Farbstoffen aus Amidooxycarbonsäuren und deren Substitutionsproducten geschieht nach Chemische Fabrik von Heyden (D. R. P. Nr. 114271) mit Hilfe von Oxydationsmitteln. 19 k salzsaure Amidosalicylsäure (erhalten aus technischer Nitrosalicylsäure) werden mit 3 hl Wasser und 13 k Aetznatron gelöst und 2 Tage mittels starken Rührens und Einblasens von Luft oxydirt. Dann wird mit Salzsäure übersättigt, der Niederschlag durch Abfiltriren von der Mutterlauge getrennt und der Säureüberschuss durch Auswaschen bis zur neutralen Reaction der Waschwässer entfernt. Der als Paste erhaltene Farbstoff färbt chromirte Wolle tiefbraun. Ungebeizte Wolle wird im sauren Bade hellbraun angefärbt; durch Nachchromiren, z. B. mittels Bichromats, erzielt man ebenfalls ein tiefes Braun. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist violett. — 19 k salzsaure p-Amidosalicylsäure, in 2 hl Wasser von 70 bis 90° unter Zusatz von 20 k conc. Salzsäure gelöst, werden mit einer Lösung von 15 k chlorsaurem Kali in 2 hl Wasser von ebenfalls 70 bis 90° versetzt. Die Lösung wird erst roth, dann braun und scheidet binnen Kurzem den Farbstoff ab. Nach dem Abkühlen wird abfiltrirt und der Farbstoff entweder nach gründlichem Auswaschen als Paste verwendet oder nach üblichen Methoden als Natronsalz in Pulverform gewonnen. Ungebeizte Wolle wird ebenfalls in hellbraunen Tönen angefärbt; durch Nachchromirung oder Färben auf gebeizte Wolle erhält man ein tiefes Braun. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist violett. — 13 k salzsaure p-Amidosalicylsäure, 2 hl Wasser, 13 k conc. Salzsäure werden bei 70° mit Stromdichten zwischen 100 und 400 Amp. elektrolysirt. Das primär abgeschiedene Chlor wird glatt verschluckt unter Abscheidung des Farbkörpers. Dieser wird abfiltrirt und gut ausgewaschen.

Verfahren zur Darstellung gelber bis orangener direct färbender Baumwollfarbstoffe der Stilbengruppe der The Clayton Aniline Comp. (D. R. P. Nr. 113514) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Dinitrostilbendisulfosäure mit primären Aminen oder Diaminen in Gegenwart von kaustischen Alkalien condensirt. 47 k dinitrostilbendisulfosaures Natron werden in 10 hl Wasser gelöst. Zur Lösung werden 50 *l* Natronlauge (30proc. NaOH) und 10 k Anilin hinzugefügt und das Gemisch 10 bis 12 Stunden bei ungefähr 80° erhitzt. Dann wird die überschüssige Natronlauge neutralisirt und das ausfallende Product abfiltrirt und getrocknet. Es bildet ein rothes Pulver, welches in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe löslich ist und ungebeizte Baumwolle direct gelborange färbt. — 100 k dinitrostilbendisulfosaures Natron und 70 k dehydrothiotoluidinsulfosaures Natron werden in 10 hl Wasser gelöst, 80 *l* Natronlauge (30proc. NaOH) hinzugefügt und das Gemisch ungefähr 12 Stunden lang auf 90 bis 100° erhitzt. Der sich ausscheidende Farbstoff wird abgepresst und getrocknet.

Verfahren zur Darstellung orangegelber bis orangerother direct färbender Baumwollfarbstoffe der Stilbengruppe derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 113513) ist dadurch gekennzeichnet, dass die nach Pat. 113514 oder nach den Patenten 100613 und 101760 erhaltenen gelben Condensationsproducte mit alkalischen Reductionsmitteln behandelt werden. Es werden z. B. 10 k des Condensationsproductes aus Dinitrodibenzyldisulfosäure und Anilin (nach Pat. 101760 erhalten), in 2 hl heissen Wassers gelöst. Die Lösung wird mit 10 *l* Natronlauge alkalisch gemacht und durch langsames Zufliessen von 20 *l* einer 10proc. Glukoselösung bei 80° reducirt. Nachdem man diese Temperatur eine weitere Stunde aufrecht erhalten hat, wird der Ueberschuss an Natronlauge durch Säure neutralisirt und der Farbstoff ausgesalzen, filtrirt und getrocknet. Er bildet ein braunes Pulver, welches sich in Wasser mit orangener und in Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Mineralsäuren erzeugen in den wässerigen Lösungen einen braunschwarzen Niederschlag. Er färbt Baumwolle direct orangegelb.

Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen. Nach The Vidal fixed aniline dyes (D. R. P. Nr. 116352) werden nach dem Verfahren des Hauptpatentes 106721 (J. 1899, 594) 270 k Tetramethyldiamidobenzhydrol und 125 k o-Tolylhydrazin in 10 Th. concentrirter Schwefelsäure kalt aufgelöst und auf 60 bis 70° erwärmt, bis alles Hydrol verschwunden ist. Man steigert sodann die Temperatur bis 90°, wobei unter Braunwerden der Lösung, nach einstündigem Erhitzen, der Farbkörper in guter Ausbeute gebildet wird. Er wird aus der verdünnten Schwefelsäurelösung durch genaues Neutralisiren ausgefällt, auf das Filter gebracht, ausgewaschen und getrocknet. Durch Ausfällen seiner Salzsäure- oder Schwefelsäurelösung mit Kochsalz gewinnt man ihn ganz rein. Er stellt ein grünes metallisch glänzendes

Pulver dar, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Essigsäure rothviolett, in Mineralsäuren grünlichgelb, in Schwefelsäure orangegelb löslich und wird von Alkalien nicht aufgenommen. Er färbt die thierische Faser in saurem Bade röthlichviolett. — Ersetzt man das o-Tolylhydrazin durch eine entsprechende Menge 1.2.4-o-Tolylhydrazinsulfosäure

$$(CH_3 : NH . NH_2 : SO_3H = 1:2:4),$$

so erhält man einen bronzefarbenen, blauen Farbstoff, welcher in Wasser unlöslich, in kaustischen Alkalien blau, in Alkohol und Essigsäure grünlichblau, in verdünnten Mineralsäuren hellgelb, in Schwefelsäure orangegelb löslich ist und die thierische Faser in saurem Bade röthlichblau färbt.

Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 116 566 wird das Verfahren des Hauptpat. 106 721 dahin abgeändert, dass man an Stelle der alkylirten Diamidobenzhydrole hier einfach Diamidobenzhydrol mit Hydrazinen der Benzolreihe zu fuchsinähnlichen Farbstoffen condensirt. Unter Einhaltung des im Pat. 106 721 beschriebenen Verfahrens und Verwendung von gleichen Molecülen von Diamidobenzhydrol und Phenylhydrazin erhält man ein rothes Product, das in Wasser und Alkalien unlöslich, in Alkohol und Essigsäure bläulichroth, in verdünnten Säuren grasgrün, in Schwefelsäure braun löslich ist und die thierische Faser in schwach saurem Bade bläulichroth färbt. — Entsprechend gibt o-Tolylhydrazin einen rothen metallglänzenden Körper, welcher in Wasser und Alkalien unlöslich, in Alkohol und Essigsäure roth, in verdünnten Mineralsäuren grüngelb, in Schwefelsäure orange löslich ist und die thierische Faser in schwach saurem Bade schön hellroth färbt. — Eine entsprechende Menge α-Methyl- oder α-Aethylphenylhydrazin gibt einen dunkelrothen bronzefarbenen Körper, welcher in Wasser kaum, in Alkohol und Essigsäure fuchsinroth, in verdünnten Mineralsäuren gelb, in Schwefelsäure bräunlichgelb löslich, in Alkalien unlöslich ist und die thierische Faser in schwach saurem Bade stark bläulichroth färbt.

Gefärbte Rosanilinbase, Bemerkungen von H. Weil (Ber. deutsch. 1900, 3141).

Isomere des Rosanilins bespricht F. Kehrmann (Ber. deutsch. 1900, 1543 u. 3300), desgl. die Constitution des Isorosindulins (das. S. 3280) und Farbstoffe der Thioningruppe (das. S. 3291).

Den Abbau der Induline untersuchte O. Fischer (Ber. deutsch. 1900, 1498), desgl. Safranine und Induline (das. S. 1485), — D. Hardin (das. S. 1212) die Bildungsreactionen der Safranine, — E. Täuber (das. S. 2897) das Bismarckbraun.

3. **Schwefelhaltige Farbstoffe.** Zur Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe erhitzt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 111 892) nitrirte p-Phenoxy-o′p′-dinitrodiphenylamine mit Schwefel und Schwefelalkali. Zur Darstellung von p-Dinitrophenoxy-o′p′-dinitrodiphenylamin werden 55 Th. p-Oxy-o′p′-dinitrodiphenylamin in 280 Th. Wasser unter

Zusatz von 8 Th. Aetznatron gelöst und mit 40 Th. Dinitrochlorbenzol unter Rückflusskühlung gekocht. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung gelber Krystalle; zur Vollendung der Reaction erhitzt man etwa 2 bis 3 Stunden, lässt erkalten, saugt ab und wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser nach. Das so erhaltene Condensationsproduct bildet citronengelbe Krystalle, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff schwer löslich sind, leichter werden sie von heissem Chloroform, Aceton und Toluol aufgenommen. Aus Eisessig umkrystallisirt, erhält man feine gelbe concentrisch gruppirte Nadeln, welche bei 225° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe lösen. — Als 2. Beispiel werden zur Darstellung von p-Dinitrophenoxy-o′p′-dinitrodiphenylamin-m-sulfosäure 19 Th. p-Amidophenol-o-sulfosäure in 140 Th. Wasser unter Zusatz von 5,3 Th. calcinirter Soda gelöst und nach weiterer Zugabe von 10,6 Th. Soda mit 41 Th. Dinitrochlorbenzol etwa 3 Stunden bez. bis alles Dinitrochlorbenzol verschwunden ist, am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct (Natronsalz) scheidet sich beim Erkalten in hellgelben, äusserst zarten, goldglänzenden Blättchen ab. Diese lösen sich in heissem Wasser und Alkohol und krystallisiren beim Erkalten wieder aus. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit rother Farbe. Aus der wässerigen Lösung kann man durch Salzsäure die freie Säure in schwach gelb gefärbten zarten Blättchen fällen, welche bei 166° schmelzen. — In obigem Beispiel lässt sich die angegebene Sodamenge z. B. durch die äquivalente Menge Natronlauge ersetzen. Ebenso kann man zunächst das Monocondensationsproduct (p-Oxy-o′p′-dinitrodiphenylaminsulfosäure) aus 1 Mol. p-Amidophenolsulfosäure und 1 Mol. Dinitrochlorbenzol darstellen und isoliren und auf dieses ein weiteres Molecül Dinitrochlorbenzol einwirken lassen. — Zur Darstellung von p-Nitrosulfophenoxy-o′p′-dinitrodiphenylamin werden 28 Th. p-Oxy-o′p′-dinitrodiphenylamin unter Zusatz von 4 Th. Aetznatron in 120 Th. Wasser gelöst und mit einer Lösung von 26 Th. o-nitrochlorbenzol-p-sulfosaurem Natron in 100 Th. Wasser unter Rückflusskühlung etwa 4 Stunden gekocht. Die Hauptmenge des Reactionsproductes scheidet sich beim Erkalten aus und wird von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt. Das Reactionsproduct bildet goldgelbe zarte Blättchen, welche sich in heissem Wasser lösen und beim Erkalten wieder auskrystallisiren. — Wendet man an Stelle von o-Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure die gleiche Menge der isomeren p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure an, so erhält man ein in orangegelben zarten Blättchen krystallisirendes Reactionsproduct. — Zur Verschmelzung der p-Dinitrophenoxy-o′p′-dinitrodiphenylamin-m-sulfosäure mit Schwefel und Schwefelalkali werden 40 Th. der genannten Sulfosäure (Natronsalz) mit 80 Th. Schwefel und 200 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium in einem eisernen Rührkessel bei etwa 140° verschmolzen. Wenn die Masse nicht mehr schäumt und fest geworden ist, wird sie zerkleinert und kann direct zum Färben Verwendung finden. Aus der wässerigen

blaugrünen Lösung wird der Farbstoff durch Kochsalz oder Chlorammonium in blaugrünen Flocken gefällt. Salzsäure schlägt gelbbraune Flocken nieder. — Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in dunkel grünschwarzen Tönen an und unterscheidet sich hierdurch von dem nach dem Verfahren des Pat. 103861 aus p-Oxy-o' p'-dinitrodiphenylamin dargestellten Product, welches blauschwarze Töne erzeugt. Die erhaltenen Färbungen sind ausserordentlich beständig gegen Säuren, Alkalien und Seife. Beim Nachbehandeln mit Bichromat und Schwefelsäure entstehen schöne bläulichschwarze Töne von hervorragender Seifen-, Chlor- und Schwefelechtheit. — In gleicher Weise verfährt man, wenn man an Stelle des nach Beispiel 2 dargestellten Condensationsproductes dasjenige des 1. Beispiels verwendet. Doch ist es zweckmässig, in diesem Falle die Verschmelzungstemperatur etwas, z. B. auf 170 bis 180°, zu erhöhen. Der entstehende Farbstoff liefert etwas grünere Töne, unterscheidet sich aber im Uebrigen nicht von dem vorher beschriebenen. — Behandelt man schliesslich das nach dem 3. Beispiel erhaltene p-Nitrosulfophenoxy-o' p'-dinitrodiphenylamin in der beschriebenen Weise mit Schwefel und Schwefelalkali, so erhält man Farbstoffe, welche Baumwolle gleichfalls in grünschwarzen Tönen anfärben, die durch Behandlung mit Bichromat und Schwefelsäure blauschwarz werden.

Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe derselben Bad. Fabrik (D.R.P. Nr. 112298) ist dadurch gekennzeichnet, dass das durch Condensation von 1 Mol. 1.3-Dinitro-4.6-dichlorbenzol mit 2 Mol. p-Amidophenol, dessen Sulfo- oder o-Carbonsäure in Gegenwart eines salzsäurebindenden Mittels entstehende Dinitro-di-p-oxydiphenyl-m-phenylendiamin bez. dessen Sulfo- oder Carbonsäure mit Schwefel und Schwefelalkalien erhitzt wird. 20 Th. Dinitro-di-p-oxydiphenyl-m-phenylendiamin, dargestellt durch Erhitzen eines Gemenges von 23,7 Th. Dinitrodichlorbenzol mit 30 Th. p-Amidophenolchlorhydrat, 60 Th. krystallisirtem Natriumacetat und 500 Th. Alkohol während etwa 4 Stunden zum Kochen am Rückflusskühler, mischt man in einem eisernen Kessel mit 40 Th. Schwefel, 120 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium und 5 Th. Wasser, erhitzt das Gemisch allmählich unter Rühren auf etwa 140° und hält bei dieser Temperatur, bis die Schmelze auch in der Wärme vollständig trocken geworden ist. Man pulvert die erkaltete Schmelze und kann sie direct zum Färben verwenden. — Man kann die Schmelze auch in wenig Wasser lösen und den Farbstoff aus der Lösung durch Kochsalz aussalzen. In diesem Falle ist es nöthig, der Färbeflotte ausser Soda und Kochsalz auch Schwefelnatrium zuzusetzen. — In ganz ähnlicher Weise verfährt man bei Anwendung der aus Dinitrodichlorbenzol und 2 Mol. p-Amidosalicylsäure bez. 2 Mol. p-Amidophenolsulfosäure entstehenden Dicarbonsäure bez. Disulfosäure des Dinitro-di-p-oxydiphenyl-m-phenylendiamins.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 114270 erhitzt man die aus 1 Mol. 1.3-Dinitro-4.6-dichlorbenzol durch Einwirkung von a) 1 Mol. p-Amido-

phenol und 1 Mol. p-Amidophenol-o-sulfosäure bez. p-Amidosalicylsäure, b) 1 Mol. p-Amidophenol-o-sulfosäure und 1 Mol. p-Amidosalicylsäure, c) 1 Mol. o-Amidophenol und 1 Mol. p-Amidophenol bez. p-Amidophenol-o-sulfosäure bez. p-Amidosalicylsäure entstehenden asymmetrischen Dinitrodioxydiphenyl-m-phenylendiamine mit Schwefel und Schwefelalkalien. Es werden z. B. 23,7 Th. symmetrisches Dinitro-m-dichlorbenzol und 14,6 Th. p-Amidophenolchlorhydrat in 200 Th. Alkohol gelöst und nach Zusatz einer Lösung von 30 Th. krystall. Natriumacetat in 50 Th. Wasser etwa 4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Von dem nach einiger Zeit ausgeschiedenen, abgesaugten, gewaschenen und getrockneten Dinitrochlor-p-oxydiphenylamin werden 11 Th. mit 7,5 Th. p-Amidophenol-o-sulfosäure und 110 Th. Alkohol unter Zusatz von 12 Th. krystall. Natriumacetat 2 Stunden im Autoclaven auf 120° erhitzt. Das abgeschiedene Natronsalz der Dinitrodi-p-oxydiphenyl-m-phenylendiaminmonosulfosäure wird abgesaugt; darauf werden 15 Th. davon mit 75 Th. Schwefelnatrium (krystall.) und 25 Th. Schwefel unter Rühren langsam auf 140 bis 160° erhitzt. Man hält die Masse bei dieser Temperatur, bis sie trocken geworden ist. Die gepulverte Schmelze kann direct zum Färben Verwendung finden. Aus der wässerigen Lösung derselben lässt sich der Farbstoff durch Kochsalz als schwarzer Niederschlag ausfällen. — In gleicher Weise können andere asymmetrische Dinitro-dioxydiphenyl-m-phenylendiamine, welche analog wie oben beschrieben, durch successive Einwirkung eines Molecüls o-Amidophenol und eines Molecüls eines p-Amidophenols oder durch allmähliche Einwirkung zweier verschiedener Molecüle von p-Amidophenolen auf 1 Mol. symmetrischem Dinitro-di-chlorbenzol darzustellen sind, mit Schwefel und Schwefelalkali verschmolzen werden.

Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direct grünschwarz färbenden Farbstoffs derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 113795) besteht darin, dass man die aus o-Amidophenol-p-sulfosäure und 2.4-Dinitro-1-chlorbenzol erhaltene Oxydinitrodiphenylaminsulfosäure mit Schwefel und Schwefelalkali erhitzt. 42 Th. o-oxydinitrodiphenylaminsulfosaures Natron (aus o-Amidophenol-p-sulfosäure und Dinitrochlorbenzol) werden unter Rühren mit 150 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium ($Na_2S + 9 aq.$) und 40 Th. Schwefel unter Zusatz von etwa 10 Th. Wasser langsam auf 160° erhitzt. Nachdem die Gasentwickelung nachgelassen und die Reactionsmasse trocken geworden ist, röstet man diese noch einige Zeit bei etwa 170°. Der so erhaltene Farbstoff, welcher sich in Wasser mit grüner Farbe löst, kann direct zum Färben Verwendung finden. Er wird aus der wässerigen Lösung durch Säuren oder Chlorammonium in schwarzen Flocken gefällt.

Brauner Wollfarbstoff. Nach Angabe derselben Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 113337) kann man durch Nitriren von p-Amidophenol-o-sulfosäure eine Nitroamidophenolsulfosäure erhalten, welche als o-Sulfosäure des p-Amido-o-nitrophenols anzusprechen

ist. Behandelt man diese bei Gegenwart von geeigneten, Salzsäure bindenden Mitteln, wie z. B. Soda oder Acetat, mit Dinitrochlorbenzol, so ist nach kurzer Zeit fast vollständige Umsetzung eingetreten, und es hat sich ein nicht mehr diazotirbares Condensationsproduct gebildet. Dieses Diphenylaminderivat liefert beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen Farbstoff, welcher eine ausgezeichnete Affinität zur Baumwollfaser besitzt und diese in braunen, marronähnlichen Tönen anfärbt; durch Behandeln mit Kupfervitriol in essigsaurem Bade geht der Ton nach dunkelbraun über. Sowohl die ursprünglichen, als auch die in der genannten Weise nachbehandelten Färbungen sind von ausgezeichneten Echtheitseigenschaften. Es ergibt sich daraus die überraschende Thatsache, dass die in Metastellung zum Imidrest befindliche Nitrogruppe einen wesentlichen Einfluss auf die Nüance des entstehenden Farbstoffs ausübt. Denn bekanntlich liefert die durch Condensation von p-Amidophenol-o-sulfosäure und Dinitrochlorbenzol entstehende p-Oxydinitrodiphenylaminsulfosäure beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali keinen braunen, sondern einen ungebeizte Baumwolle in schwarzen Tönen anfärbenden Farbstoff. — Zur Darstellung der Nitroamidophenolsulfosäure werden 75,6 Th. p-Amidophenol-o-sulfosäure unter Rühren in 320 Th. Schwefelsäure von 66° B. bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen. Nach erfolgter Lösung wird auf — 5° abgekühlt; hierauf lässt man ein abgekühltes Gemisch aus 40 Th. Salpetersäure von 40° B. und 40 Th. Schwefelsäuremonohydrat eintropfen, so dass die Temperatur stets unter 0° bleibt. Nach erfolgtem Eintropfen wird das Nitrirungsgemisch auf Eis gegossen, die ausgeschiedene Nitrosäure mit kaltem Wasser gut gewaschen, gepresst und getrocknet. Die so erhaltene Nitroamidosäure ist fast unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser, sie löst sich etwas leichter in kochendem Wasser und krystallisirt aus der rothgefärbten Lösung in Form von glänzenden, blass röthlich braun gefärbten Nädelchen. Sie bildet ein Mono- und ein Dinatriumsalz; das erstere löst sich mit röthlich gelber Farbe in Wasser, das letztere ist in Wasser äusserst leicht löslich mit tief blutrother Farbe. Aus beiden Lösungen scheidet sich nach Zusatz von Mineralsäuren die freie Säure in krystallisirter Form allmählich wieder ab. — Zur Condensation der o-Nitro-p-amidophenol-o-sulfosäure mit Dinitrochlorbenzol werden 58 Th. o-Nitro-p-amidophenol-o-sulfosäure unter Zusatz von 20 Th. Soda in 180 Th. Wasser gelöst und nach Zugabe von 13 Th. Soda mit 50 Th. Dinitrochlorbenzol etwa 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten erstarrt die Reactionsmasse zu einem Brei von Krystallblättchen, welche abgesaugt, mit wenig Kochsalzlösung nachgewaschen, gepresst und getrocknet werden. Erforderlichenfalls kann man das Reactionsproduct durch Auflösen in Wasser, Filtriren und Fällen mit Kochsalzlösung bez. festem Kochsalz weiter reinigen. — Zur Verschmelzung des Condensationsproductes mit Schwefel und Schwefelnatron werden 30 Th. des nach vorstehendem Beispiele dargestellten Condensationsproductes in einem eisernen Kessel mit 60 Th. Schwefel und 150 Th. krystalli-

sirtem Schwefelnatron langsam auf 140° erhitzt. Es wird dann so lange bei dieser Temperatur gerührt, bis die Masse fest und pulverisirt geworden ist. Die Masse wird zerkleinert und kann direct zum Färben benutzt werden. Die Schmelze löst sich in Wasser mit rothbrauner Farbe und färbt ungebeizte Baumwolle in röthlich braunen Tönen an, welche durch Nachbehandlung mit Kupfervitriol in essigsaurem Bade dunkelbraun werden. Der Farbstoff wird aus der wässerigen Lösung durch Kochsalz ausgesalzen, ferner durch Chlorammonium und Salzsäure in braunen Flocken ausgefällt, welche von überschüssiger Schwefelnatriumlösung mit violetter Farbe wieder aufgenommen werden.

Verfahren zur Darstellung violettschwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 114529) besteht darin, dass man Sulfoderivate des benachbarten o-o-Dinitrophenols, welche den Sulforest in p-Stellung zum Hydroxyl enthalten bez. deren Reductionsproducte mit Schwefel und Schwefelalkalien erhitzt. In ein geschmolzenes Gemenge von 500 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium und 150 Th. Schwefel werden bei 100 bis 130° unter Rühren 100 Th. Tetranitrooxysulfobenzid eingetragen. Nachdem die durch Schäumen und reichliche Wasserdampfentwickelung sich bemerkbar machende Reaction nachgelassen hat, wird die Temperatur allmählich auf 140° gesteigert und so lange dabei gehalten, bis die Masse trocken und spröde geworden ist. Die gepulverte Schmelze, welche sich in Wasser mit blauvioletter Farbe löst, kann direct Verwendung finden und färbt Baumwolle in schönen violettschwarzen Tönen an. Behandelt man die so erhaltenen Färbungen mit Kaliumbichromat, so erhält man schöne braune, ausserordentlich waschechte Töne; durch Wasserstoffsuperoxyd bez. Natriumsuperoxyd tritt keine wesentliche Aenderung der ursprünglichen Nüance ein. Aus der Lösung lässt sich der Farbstoff mittels Kochsalz oder Chlorammonium ausfällen. Durch Salzsäure wird er in hellbraunen Flocken abgeschieden. Erwärmt man die wässerige Lösung des Farbstoffs mit überschüssigem Schwefelalkali, so tritt äusserst schnell Bildung der Leukoverbindung ein, welche leicht (schon durch den Sauerstoff der Luft) wieder in den Farbstoff übergeht. — In ganz gleicher Weise verfährt man bei Anwendung der erwähnten Dinitrophenol-p-sulfosäure. — 100 Th. o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure werden unter Zusatz von 70 Th. Wasser mit 32 Th. calcinirter Soda verrieben und dann mit 140 Th. Schwefel und 400 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium verschmolzen. Man erhitzt langsam auf 140° und rührt bei dieser Temperatur, bis die anfangs schäumende Masse fest geworden ist. Der erhaltene Farbstoff ist dem nach dem 1. Beispiel erhaltenen äusserst ähnlich; er färbt ungebeizte Baumwolle etwas rothstichiger an. Die Färbungen werden beim Nachchromiren braun, durch Wasserstoffsuperoxyd werden sie kaum verändert. Aus der wässerigen violettrothen Lösung werden durch Salzsäure hellgelbe Flocken gefällt. Durch Erhitzen mit Schwefelnatrium tritt schnell Umwandlung in die Leukoverbindung ein.

Schwarze substantive Baumwollfarbstoffe. Nach Angabe derselben *Bad. Fabrik* (D. R. P. Nr. 116172) wurde gefunden, dass auch das Dinitroamido-p-oxydiphenylamin von der Formel:

$$NO_2-C_6H_2(NH_2)(NO_2)-NH-C_6H_4-OH,$$

dessen Nitrogruppen und Amidogruppe Substituenten ein und desselben Kernes sind, beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali ein schönes, durch hervorragende Echtheitseigenschaften ausgezeichnetes substantives Schwarz liefert. Ferner hat sich ergeben, dass man ganz ähnliche schwarze Baumwollfarbstoffe erhält, wenn man an Stelle dieses Dinitroamido-p-oxydiphenylamins dessen Sulfo- oder Carbonsäure oder das isomere Dinitroamido-o-oxydiphenylamin mit Schwefel und Schwefelalkali verschmilzt. Die Darstellung der genannten Dinitroamidooxydiphenylamine gelingt dadurch, dass man die durch Combination von 1 Mol. 1:3-Dinitro-4:6-dichlorbenzol mit 1 Mol. eines Amidophenols erhältlichen Dinitrochloroxydiphenylamine mit Ammoniak unter Druck behandelt; sie tauschen dabei ihr noch reactionsfähiges Chloratom gegen die Amidogruppe aus. — Es werden z. B. 75 Th. Dinitrochlor-p-oxydiphenylamin (erhalten durch Combination von 1 Mol. p-Amidophenol mit 1 Mol. 1:3-Dinitro-4:6-dichlorbenzol) im Autoclaven mit 1000 Th. Alkohol und 500 Th. einer etwa 4,5proc. alkoholischen Ammoniaklösung 3 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird aus der filtrirten Lösung durch Wasserzusatz das Reactionsproduct gefällt, abgesaugt, gepresst und getrocknet. Das *Dinitroamido-p-oxydiphenylamin* ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in rothen Nadeln vom Schmelzp. 214°. — In der gleichen Weise werden bei Verwendung von o-Amidophenol an Stelle des p-Derivats erhalten: das Dinitroamido-o-oxydiphenylamin, welches aus Alkohol in braunrothen Nadeln vom Schmelzp. 212° krystallisirt, ferner: die Dinitroamido-p-oxydiphenylaminsulfosäure

$$NO_2-C_6H_2(NH_2)(NO_2)-NH-C_6H_3(SO_3H)-OH$$

und die entsprechende Dinitroamido-p-oxydiphenylamincarbonsäure bei Verwendung von p-Amidophenol-o-sulfosäure bez. p-Amidosalicylsäure anstatt p-Amidophenol. Das Natronsalz der ersteren ist eine gelbe krystallinische Masse, löst sich leicht in Wasser und wird durch Kochsalz in gelben Nädelchen gefällt. Letztere ist eine gelbe Verbindung, fast unlöslich in Wasser sowie in den gebräuchlichen organischen Lösungs-

mitteln, ihre Alkalisalze scheiden sich aus Wasser als rothe Gallerten ab. — 30 Th. Dinitroamido-p-oxydiphenylamin werden mit 180 Th. krystallisirten Schwefelnatriums und 50 Th. Schwefel im eisernen Rührkessel langsam auf 140 bis 160° erhitzt und die Schmelze so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis sie trocken geworden ist. Die gepulverte Schmelze kann direct zum Färben Verwendung finden. — In derselben Weise werden die andern genannten Producte durch Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali in Farbstoffe übergeführt.

Zur Darstellung Baumwolle direct braun anfärbender Schwefelfarbstoffe erhitzt dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 116677) das durch Condensation von 1.4-Dichlor-2.6-dinitrobenzol mit p-Amidophenol bez. p-Amidophenol-o-sulfosäure erhältliche o-o-Dinitro-p-chlor-p'-oxydiphenylamin bez. dessen Sulfosäure mit Schwefel und Schwefelalkali. Zur Darstellung des Condensationsproductes aus p-Amidophenol und 1.4-Dichlor-2.6-dinitrobenzol werden in eine Lösung von 7,5 Th. p-Amidophenolchlorhydrat und 13,6 Th. Natriumacetat in etwa 80 Th. Alkohol 12 Th. Dinitrodichlorbenzol eingetragen. Das Gemisch, welches sich sofort rothbraun färbt, wird etwa 2 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene rothe Krystallbrei abgesaugt und mit wenig Alkohol und Wasser gewaschen. Das so erhaltene p-Chlor-o-o-dinitro-p'-oxydiphenylamin löst sich leicht in Alkalien und wird durch Säuren aus seiner Lösung wieder gefällt. Aus Alkohol oder Benzol krystallisirt es in rubinrothen abgestumpften Nadeln, die bei 175° schmelzen. — Wendet man an Stelle von p-Amidophenol p-Amidophenol-o-sulfosäure an, wobei die Condensation zweckmässig in wässerig-alkoholischer Lösung vorgenommen wird, so erhält man das analoge, sulfonirte Product, welches in Wasser leicht löslich ist und durch Kochsalz als rothbrauner Niederschlag ausgesalzen werden kann. — Zur Verschmelzung des so dargestellten Condensationsproductes werden 10 Th. p-Chlor-o-o-dinitro-p'-oxydiphenylamin (aus 1.4-Dichlor-2.6-Dinitrobenzol + p-Amidophenol) unter Rühren mit 20 Th. Schwefel und 50 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium ($Na_2S + 9$ aq.) langsam im eisernen Kessel auf etwa 140 bis 150° erhitzt. Die trockene, gepulverte Schmelze kann direct zum Färben verwendet werden. Der so erhaltene Farbstoff löst sich in Wasser mit braunrother Farbe und wird aus der wässerigen Lösung durch Säuren oder Chlorammonium in braunen Flocken gefällt. Wird das Condensationsproduct aus 1.4-Dichlor-2.6-dinitrobenzol und p-Amidophenol-o-sulfosäure in gleicher Weise mit Schwefel und Schwefelalkali verschmolzen, so erhält man einen ähnlichen Farbstoff.

Braune Baumwollfarbstoffe erhält man nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 112484) durch Kochen der aus 1.3.4-Dinitrochlorbenzol und p-Amidophenol bez. Amidokresol $CH_3 : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5$ erhältlichen Condensationsproducte mit wässerigen Aetzalkalien und Erhitzen der so gewonnenen Producte mit Schwefelalkalien und Schwefel. Man kocht die Lösung von 40 k Dinitrooxydiphenylamin in 80 k Natronlauge

40° B. und 240 *l* Wasser 3 bis 4 Stunden am Rückflusskühler, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Hierauf wird mit Wasser verdünnt und der gebildete Körper durch schwaches Ansäuern mit Salzsäure ausgefällt. Er bildet getrocknet ein schwarzes amorphes Pulver. 25 k dieses Körpers werden entweder mit 50 k Natronlauge 40° B. und 20 k Schwefel oder mit 52 k Schwefelnatrium und 13 k Schwefel unter Zusatz von etwas Wasser im Schmelzkessel erhitzt und die Temperatur allmählich bis etwa 160° gesteigert. Die Masse wird schliesslich trocken. Man benutzt direct die Schmelze zum Färben. — 25 k Dinitrophenyloxytolylamin werden mit 50 k Natronlauge 40° B. und 150 k Wasser mehrere Stunden gekocht, alsdann trägt man 20 k Schwefel ein und steigert die Temperatur bis 160°. Die zur Trockne gebrachte Schmelze dient direct zum Färben. — Die so erhaltenen Farbstoffe lösen sich leicht in Wasser. Sie werden durch Säuren ausgefällt und lassen sich wieder durch Aetzalkalien oder Schwefelnatrium in Lösung bringen. Baumwolle färben sie namentlich im warmen, kochsalzhaltigen Bade intensiv gelbbraun. Durch Nachbehandlung mit Chromaten wird die Nüance gelber und die Echtheit noch erhöht.

Braune schwefelhaltige Farbstoffe. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 111 789) wurde in den Pat. 103 861 und 104 283) gezeigt, dass werthvolle schwarze Farbstoffe erhalten werden, wenn man unsymmetrische Dinitrooxydialphylamine mit Schwefel und Schwefelalkalien erhitzt. Führt man nun auch in den hydroxylhaltigen Alphylrest dieser Ausgangsstoffe Nitrogruppen ein, so verändert sich die Nüance der Farbstoffe sehr wesentlich. Diese färben Baumwolle dunkelbraun bis gelbbraun. Polynitroderivate der Oxydialphylamine der erwähnten Constitution lassen sich entweder durch Condensation von Dinitrochlorbenzol mit Nitroamidophenolen oder durch Nitriren der Condensationsproducte von Dinitrochlorbenzol mit Amidophenolen oder deren Homologen erhalten. Die Ueberführung dieser Körper in Farbstoffe geschieht in der gleichen Weise, wie dies im D. R. P. Nr. 103 861 (J. 1899, 602) beschrieben ist. — 10 k Pikraminsäure werden mit 10 k Dinitrochlorbenzol und 14 k Natriumacetat in etwa 30 *l* 50proc. Alkohol 3 bis 4 Stunden auf etwa 130° im geschlossenen Gefässe erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Natronsalz des Tetranitrooxydiphenylamins in Form dunkelbrauner Nadeln aus. Mineralsäuren scheiden daraus das freie Phenol aus, welches durch Umkrystallisiren aus Eisessig leicht in reinem Zustande erhalten werden kann. Tetranitrooxydiphenylamin bildet gelbe glänzende Krystalle vom Schmelzp. 211°. — 10 k Tetranitrooxydiphenylamin werden mit 60 k Schwefelnatrium und 4,5 k Schwefel unter Zusatz von wenig Wasser allmählich bis etwa 140° erhitzt. Die schwarzbraune Rohschmelze kann unmittelbar für die Färberei Verwendung finden. Durch Ausfällen mit Säuren kann der Farbstoff gereinigt werden. Er färbt Baumwolle bei Gegenwart von Schwefelnatrium und Kochsalz gelbbraun. — 10 k des durch Condensation von 1.3.4-Dinitrochlorbenzol mit p-Amidophenol erhaltenen Pro-

ductes werden in 50 k Schwefelsäure von 66° B. gelöst. Man trägt dann allmählich bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur 11 k Salpeterschwefelsäure, enthaltend 4,8 k HNO_3, ein. Dann verdünnt man die Nitrirung mit Eis und filtrirt den ausgeschiedenen Polynitrokörper ab. 10 k des letzteren werden mit 60 k Schwefelnatrium und 15 k Schwefel am besten unter Zusatz von etwas Wasser nach und nach bis 140° erhitzt. Die Schmelze ist nach einigen Stunden beendet. Das Product färbt Baumwolle dunkelbraun. — Man kocht die wässerige Lösung von 10 k p-Amido-o-Kresol ($NH_2 : OH : CH_3 = 1 : 3 : 4$) während mehrerer Stunden mit 16,5 k Dinitrochlorbenzol und 15 k Natriumacetat. Hierbei entsteht quantitativ Dinitrophenyloxytolylamin. 10 k dieses Körpers werden in 100 k Schwefelsäure von 66° B. gelöst und nach und nach unter guter Kühlung auf etwa 5°, 10 k Salpeterschwefelsäure, enthaltend 4,4 k HNO_3, eingetragen. Nachdem alle Salpetersäure hinzugefügt ist, lässt man einige Stunden stehen und verdünnt die Nitrirung mit Eis. Hierbei fällt das entstandene Tetranitrooxyphenyltolylamin als orangefarbener Niederschlag aus. Dieser wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. — 10 k dieses Tetranitrooxyphenyltolylamins werden mit 60 k Schwefelnatrium und 15 k Schwefel unter Zusatz von etwas Wasser bis etwa 120° erhitzt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle braun. — In analoger Weise erhält man braune Farbstoffe aus anderen Polynitroderivaten. Letztere sind gelb gefärbte, meist amorphe Körper, die sich mit Ausnahme des Derivats der Pikraminsäure beim Erhitzen zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Sie sind in Aetzalkalien leicht löslich.

Verfahren zur Darstellung blauer direct färbender Farbstoffe der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 109456) besteht darin, dass man die beim Verschmelzen nachstehender Nitrooxydiphenylaminderivate:

Dinitrooxydiphenylamin $NO_2—C_6H_3(NO_2)—NH—C_6H_4—OH$,

Dinitrooxydiphenylaminsulfosäure $NO_2—C_6H_3(NO_2)—NH—C_6H_3(SO_3H)—OH$,

Dinitrooxydiphenylamincarbonsäure $NO_2—C_6H_3(NO_2)—NH—C_6H_3(CO_2H)—OH$

mit Schwefel und Schwefelalkalien erhältlichen Reactionsproducte mit Alkohol extrahirt und wieder trocknet. — 1 Th. der nach dem Verfahren

des Pat. 103 861 direct erhaltenen Schmelze wird in etwa 10 Th. Alkohol mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Man trennt die Mutterlauge durch Filtriren von dem Rückstand und trocknet letzteren bei mässiger Wärme, am besten durch längeres Liegen an der Luft. Derselbe kann alsdann direct zum Färben dienen. Er erzeugt auf ungebeizter Baumwolle eine schöne indigoblaue Färbung. Der Farbstoff löst sich in Wasser mit violetter Farbe, während das Ausgangsmaterial sich in Wasser mit graugrüner Farbe löst; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist schön kornblumenblau, diejenige des Ausgangsmaterials, das sich erst nach längerem Stehen in Schwefelsäure theilweise löst, ist schmutzig grün. — Wendet man das Verfahren auf den Farbstoff an, welcher nach dem französischen Patent 283 559 aus Dinitrooxydiphenylaminsulfosäure und Schwefel erhalten wird, so entsteht ein Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle mit ähnlichem, aber etwas mehr violettstichigem Ton anfärbt als das nach vorstehendem Beispiel dargestellte Product. Die wässerige Lösung des Farbstoffes ist rothviolett gefärbt, im Gegensatze zu der graublau gefärbten Lösung des Ausgangsmaterials. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der neue Farbstoff sofort mit blauvioletter Farbe auf, das Ausgangsmaterial dagegen liefert erst nach längerem Stehen eine schmutzig graublaue Lösung.

Verfahren zur Darstellung eines braunen, direct färbenden Farbstoffes derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 110 881) besteht darin, dass man die Amidokresolsulfosäure folgender Constitution:

CH_3
NH_2
HO
SO_3H

mit Schwefel und Schwefelalkalien verschmilzt. 25 k Amidokresolsulfosäure (Ber. deutsch. 27, 1938) werden bei 115 bis 120° in ein geschmolzenes Gemisch von 70 k Schwefelnatrium und 30 k Schwefel eingetragen. Man erhitzt bei 140 bis 150° bis zum Dickwerden der Schmelze und steigert dann die Temperatur allmählich auf 180 bis 200°. Man hält bei dieser Temperatur bis zum Trockenwerden der Schmelze. Die Schmelze wird nach dem Erkalten gemahlen und bildet dann ein braunschwarzes Pulver, welches direct zum Färben verwendet werden kann. Der Farbstoff löst sich in Wasser mit gelbbrauner Farbe. In dieser Lösung erzeugen Mineralsäuren eine braune Fällung. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit brauner Farbe auf. Auf ungebeizter Baumwolle erzeugt der Farbstoff tief braune Färbungen.

Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, direct färbenden Baumwollfarbstoffs derselben Actiengesell-

schaft (D. R. P. Nr. 113515) besteht darin, dass man das Dinitrochloroxydiphenylamin folgender Constitution:

NO_2 Cl

NO_2 — — NH —

OH

mit Schwefel und Schwefelalkalien verschmilzt. In ein geschmolzenes Gemisch von 50 k Schwefelnatrium, 20 k Schwefel und 15 *l* Wasser trägt man bei etwa 80° 10 k Dinitrochloroxydiphenylamin ein und erhitzt die Mischung mehrere Stunden auf etwa 140 bis 150°. Zur Isolirung des Farbstoffs kann man dann die Schmelze entweder noch etwas höher erwärmen, bis sie trocken geworden ist und sich pulvern lässt, oder aber man löst die Schmelze in Wasser auf und fällt den Farbstoff aus der wässerigen Lösung aus. Der auf die vorstehend beschriebene Weise gewonnene Farbstoff löst sich in schwefelnatriumhaltigem Wasser mit tief blaugrüner Farbe auf; bei Zusatz von Natronlauge schlägt die Farbe der Lösung nach braunviolett um. Mineralsäuren und auch Essigsäure erzeugen in der wässerigen Lösung des Farbstoffs eine schwarzbraune Fällung; durch Zusatz von Kochsalzlösung wird der Farbstoff aus seiner wässerigen Lösung in Form eines grünschwarzen Niederschlages gefällt. In Alkohol ist der Farbstoff unlöslich. Wird die wässerige Lösung des Farbstoffs mit Natronlauge und Zinkstaub erwärmt, so wird sie entfärbt, und man erhält eine hellbraun gefärbte Lösung, welche sich jedoch in Berührung mit der Luft sofort wieder tief schwarz färbt. Mit concentrirter Schwefelsäure liefert der Farbstoff eine missfarbene braungrüne Lösung, deren Farbe beim Erwärmen in violettschwarz übergeht. Auf Zusatz von Wasser bez. Eis entsteht in dieser Lösung ein violettschwarzer Niederschlag. Rauchende Schwefelsäure von 23 Proc. Anhydrid löst den Farbstoff mit schwarzgrüner Farbe auf; beim Eingiessen dieser Lösung in Eiswasser entsteht eine violettschwarze Fällung.

Die Darstellung eines direct färbenden Baumwollfarbstoffs geschieht nach Angabe derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 113945) durch Einwirkung von Schwefel und Schwefelalkalien auf die Dinitrooxylolsulfosäure nachfolgender Constitution:

CH_3

O_2N NO_2

CH_3

SO_3H

welche man erhält durch Sulfonirung und nachfolgende zweifache Nitrirung von m-Xylol. Die genannte Säure liefert einen werthvollen, direct färbenden Farbstoff, welcher sich durch schöne braune Farbe aus-

zeichnet. 25 k dinitroxylolsulfosaures Natron werden bei 120° in ein Gemisch aus 75 k Schwefelnatrium, 30 k Schwefel und 5 *l* Wasser eingetragen. Die Temperatur wird allmählich auf 200 bis 220° gesteigert und dort so lange gehalten, bis die Masse trocken geworden ist. Die Schmelze bildet nach dem Zerkleinern ein schwarzbraunes Pulver, das sich in Wasser mit brauner, in concentrirter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe löst. Aus der wässerigen Lösung fällen Mineralsäuren den Farbstoff in braunen Flocken aus. Der Farbstoff erzeugt auf ungebeizter Baumwolle ein sattes Braun.

Die Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffs geschieht nach Angabe derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 114 265) durch Erhitzen von Oxynitrodiphenylaminsulfosäure (aus p-Amidophenol und p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure) mit Schwefel und Schwefelalkalien auf eine 150° nicht übersteigende Temperatur. 30 k Oxynitrodiphenylaminsulfosäure, 150 k Schwefelnatrium und 60 k Schwefel werden unter Zusatz von etwas Wasser auf etwa 130 bis 140° erhitzt. Man hält die Schmelze zuerst einige Zeit lang bei dieser Temperatur und steigert alsdann die Temperatur noch etwas weiter, so lange, bis Trockenwerden der Schmelze erfolgt. Die alkalische Schmelze wird pulverisirt; das so erhaltene Product kann direct zum Färben verwendet werden. Der Farbstoff bildet eine dunkle amorphe Masse, die sich in Wasser mit grünschwarzer Farbe löst; diese Farbe schlägt auf Zusatz von Natronlauge in Blauschwarz um, während Essigsäure oder Mineralsäuren dunkle Flocken ausfällen. In Alkohol ist der Farbstoff unlöslich, desgleichen in conc. Schwefelsäure. In rauchender Schwefelsäure von 25 Proc. SO_3 löst sich der Farbstoff mit grünschwarzer Farbe; auf Zusatz von Eiswasser werden dunkle Flocken gefällt. Durch Reductionsmittel, wie z. B. Zinkstaub und Ammoniak, wird die Lösung des Farbstoffs entfärbt, an der Luft kehrt die grünschwarze Farbe durch Oxydation rasch zurück. — Der Farbstoff erzeugt auf ungebeizter Baumwolle schöne tiefschwarze Färbungen; er ist gut löslich und färbt egal.

Zur Darstellung eines Baumwolle direct färbenden Farbstoffs erhitzt dieselbe Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 116 791) Pikraminsäure bez. Pikrinsäure mit Schwefel und Schwefelalkalien in wässeriger Lösung zum Sieden. 14 k pikraminsaures Natrium werden zusammen mit 60 k krystallisirtem Schwefelnatrium, 25 k Schwefel und 50 *l* Wasser etwa 24 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Um aus der entstandenen Farbstofflösung den Farbstoff zu isoliren, kann man ihn entweder durch Zusatz von Säure oder durch Einblasen von Luft in die verdünnte Farbstofflösung ausfällen. Der so erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, abgepresst und dann mit Schwefelnatrium eingedickt; das so erhaltene Product wird sodann in der Trockenstube zur Trockne gebracht. Der so erhaltene Farbstoff bildet ein dunkles Pulver, welches in schwefelnatriumhaltigem Wasser mit grünschwarzer Farbe löslich ist; auf Zusatz von Natronlauge wird die

Farbe der Lösung blauschwarz, und durch Zufügen weiterer Mengen Natronlauge entsteht eine blauschwarze Fällung. Der Farbstoff erzeugt auf ungebeizter Baumwolle in schwefelnatrium- und salzhaltigem Bade direct violettschwarze Färbungen. — In dem beschriebenen Verfahren lässt sich die Pikraminsäure ersetzen durch die äquivalente Menge Pikrinsäure, welch letztere Säure bekanntlich bei der Reduction mit Schwefelalkalien zunächst in Pikraminsäure übergeht.

Zur Darstellung eines olivengrünen Baumwollfarbstoffes verschmilzt man nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 109 150) die durch Umsetzung von p-Amidosalicylsäure mit Chlornitrobenzolsulfosäure (1 Chlor, 4 Nitro, 2 Sulfo) erhältliche Oxynitrodiphenylaminsulfocarbonsäure mit Alkalisulfiden. 10 Th. Oxynitrodiphenylaminsulfocarbonsäure werden mit 25 Th. Schwefel und 50 Th. Schwefelnatrium unter Zusatz von Wasser im Oelbad langsam auf 120 bis 180° erhitzt (Thermometer im Oel). Die Schmelze löst sich nach einiger Zeit mit olivgrüner Farbe in Wasser. Man erhält nun die Schmelze noch einige Stunden bei dieser Temperatur und verdampft dann das Wasser. Das Schmelzproduct ist ein schwarzes, in Wasser, Alkalien und Schwefelalkalien mit grüner Farbe lösliches Pulver. Durch verdünnte Säuren wird aus der wässerigen Lösung des Farbstoffes die Farbsäure mit Schwefel gemengt als graubraunes Pulver gefällt, das sich in Schwefelalkalien mit rein grüner Farbe löst. Das Schmelzproduct kann direct in der Färberei Verwendung finden. Es färbt ungebeizte Baumwolle olivgrün. Durch das Schwefelalkali wird die Oxynitrosulfocarbonsäure zunächst reducirt, daher wird derselbe grüne Farbstoff auch dann erhalten, wenn man die aus der Oxynitrosulfodiphenylamincarbonsäure durch Reduction erhältliche Amidooxysulfodiphenylamincarbonsäure der Schwefelalkalischmelze unterwirft.

Darstellung eines schwefelhaltigen Farbstoffes. Nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 109 352) wurde gefunden, dass durch Erhitzen von para-substituirten Diphenylaminsulfosäuren mit Schwefel und Schwefelalkalien auf Temperaturen bis 200° blaue, Baumwolle direct anfärbende Farbstoffe erhalten werden. Von allen Säuren, welche bis jetzt nach dieser Richtung untersucht wurden, hat sich die p-Oxy-p'-amidodiphenylamin-o'-sulfosäure als die werthvollste erwiesen. Zur Darstellung dieser Säure erhitzt man 260 Th. p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure, 110 Th. p-Amidophenol und 136 Th. essigsaures Natron in 1000 Th. Wasser 6 bis 8 Stunden auf dem Wasserbade; es entsteht zunächst die Oxynitrodiphenylaminsulfosäure, die sich beim Ansäuern als gelber, in Wasser schwer löslicher Niederschlag abscheidet. Die Abscheidung ist indessen für die Weiterverarbeitung nicht nöthig, die erhaltene Lösung kann direct, und zwar am besten mit Eisen reducirt werden. Nach beendigter Reduction wird die Flüssigkeit mit Soda alkalisch gemacht, vom Eisenschlamm abfiltrirt und angesäuert, worauf sich die Oxyamidodiphenyl-

aminsulfosäure krystallinisch abscheidet; sie ist in Wasser sehr schwer löslich. — Zur Ueberführung der Säure in den Farbstoff werden in ein geschmolzenes Gemisch von 100 Th. Schwefelnatrium und 40 Th. Schwefel 30 Th. der p-Oxy-p'-amidodiphenylamin-o'-sulfosäure eingetragen und so lange auf 160 bis 200° erhitzt, bis die Schmelze nach reichlicher Schwefelwasserstoffentwickelung zu ruhigem Fluss gekommen ist und anfängt dick zu werden. Nach dem Erkalten erhält man eine dunkle spröde Masse, die sich leicht in Wasser löst und Baumwolle schwach grünlich anfärbt. Die Färbungen gehen indess beim Trocknen und Liegen an der Luft und ebenso beim Behandeln mit oxydirenden Mitteln in ein schönes Blau über. — Der Farbstoff ist demnach in der Schmelze als Leukoverbindung vorhanden und die Lösung muss zur Gewinnung des Farbstoffes zunächst oxydirt werden. Dies wird am besten mittels durchgeblasener Luft bewerkstelligt, aber auch andere Oxydationsmittel, wie z. B. Persulfat, können dazu dienen. Nach der Oxydation wird vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und durch Zusatz von Kochsalz der Farbstoff gefällt. Dieser bildet getrocknet ein dunkelblaues kupferglänzendes Pulver; er ist leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe und aus den Lösungen durch Säuren fällbar. Erhitzt man die bei 160 bis 200° erhaltene Schmelze höher, etwa 3 Stunden auf etwa 240°, wobei neuerdings eine Schwefelwasserstoffentwickelung stattfindet, so erhält man schliesslich eine schwarze poröse Masse, die sich in Wasser mit grünschwarzer Farbe löst und Baumwolle direct schwarz färbt. An Stelle der Oxyamidodiphenylaminsulfosäure kann auch die Oxynitrodiphenylaminsulfosäure verwendet werden.

Verfahren zur Darstellung eines blauschwarzen Baumwollfarbstoffs derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 109 353) besteht darin, dass man Dinitroamidodiphenylaminsulfosäure, entstehend durch Umsetzung von 1.3-Dinitro-4-chlorbenzol mit p-Phenylendiaminsulfosäure, mit Schwefelalkali und Schwefel erhitzt. 10 Th. Dinitro-p-amidodiphenylaminsulfosäure bez. deren Natronsalz werden mit 20 bis 30 Th. Schwefel und etwa 50 Th. Schwefelnatrium im Oelbade nach und nach auf 140 bis 180° erhitzt (Thermometer im Oel). Die Schmelze färbt sich allmählich dunkel und löst sich zuerst mit rothbrauner, violetter, später mit blaugrüner Farbe in Wasser. Man erhitzt einige Stunden auf 140 bis 180°, wobei man Wasser zusetzt, so dass die Schmelze einen dicken Brei bildet. Zuletzt verdampft man das Wasser und erhält den Farbstoff direct in einem für den Gebrauch in der Färberei geeigneten Zustand. Wenn man zu lange und höher erhitzt, wird ein Farbstoff erhalten, der zwar farbkräftiger, aber mehr grauschwarz färbt und weniger werth ist. Der Farbstoff stellt eine tiefschwarze pulverisirbare Masse dar; er ist löslich in Wasser, Alkalien und Schwefelalkalien mit grüner bis blauer Farbe. Die Lösung färbt ungebeizte Baumwolle in blauschwarzen Tönen.

Verfahren zur Darstellung eines rothbraunen Baumwollfarbstoffs derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 110 360)

besteht darin, dass man das durch Einwirkung von 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol auf Nitro-p-phenylendiamin erhältliche Trinitro-p-amidodiphenylamin mit Schwefelalkalien erhitzt. 10 k Tinitro-p-amidodiphenylamin werden mit 15 k Schwefel und 30 k Schwefelnatrium in wässeriger Lösung im Oelbade auf 150 bis 180° erhitzt (Thermometer im Oel). Das Trinitroproduct löst sich in der Alkalisulfidlauge vollständig auf. Schon nach etwa $^1/_2$ Stunde ist eine Probe der Schmelze mit violetter Farbe in Wasser löslich. Man erhitzt nun noch etwa 6 bis 8 Stunden bei der angegebenen Temperatur und verdampft dann den Rest des Wassers, indem man das Product noch einige Zeit bei etwa 130° röstet. So dargestellt bildet der neue Farbstoff ein schwarzes Pulver, leicht löslich in Wasser, Alkalien und Schwefelalkalien mit violetter, indaminähnlicher Farbe. Verdünnte Säuren fällen aus der wässerigen Lösung die Farbsäure als violettes Pulver, das in Schwefelalkalien mit der ursprünglichen indaminähnlichen Farbe löslich ist. Ungebeizte Baumwolle wird von dem Farbstoff in rothbraunen Tönen angefärbt.

Darstellung eines schwefelhaltigen blauen Farbstoffes. Dieselben Farbwerke haben gefunden, dass die p-Oxy-p'-amidodiphenylamin-o'-carbonsäure der Formel

$$OH—C_6H_4—NH—C_6H_3(COOH)—NH_2$$

beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkalien einen blauen Farbstoff liefert. Zur Herstellung von o-Carbonsäure werden 1 Mol. Natronsalz der Chlornitrobenzoësäure

$$Cl—C_6H_3(COOH)—NO_2,$$

1 Mol. p-Amidophenol und $^1/_2$ Mol. Soda oder 1 Mol. essigsaures Natron in wässeriger Lösung 6 bis 8 Stunden lang im Autoclaven auf 120° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das entstandene Nitroproduct in gelblich braunen Nadeln aus. Die Reduction wird in der üblichen Weise mit Eisen und Essigsäure vorgenommen. Der Amidokörper besteht aus kleinen weissen Krystallen, die in Wasser schwer löslich sind. Zur Darstellung des Farbstoffs werden in ein geschmolzenes Gemisch von 100 Th. Schwefelnatrium und 40 Th. Schwefel 30 Th. der obigen Oxyamidodiphenylamincarbonsäure eingetragen und so lange auf 160 bis 200° erhitzt, bis die Masse nicht mehr schäumt. Die Schmelze löst sich nunmehr mit dunkelgrüner Farbe in Wasser, und diese Lösung färbt sich in Berührung mit Luft lebhaft blau. Der Farbstoff liegt demnach in Form seiner Leukoverbindung vor. Durch Ansäuern wird letztere zusammen mit Schwefel ausgefällt, durch Behandlung des Niederschlags mit Soda wird sie unter Zurücklassung des Schwefels wieder gelöst und

kann durch Wiederansäuern der Lösung frei von beigemengtem Schwefel erhalten werden. Die Leukoverbindung bildet einen rothbraunen Niederschlag, der sich in Soda, Aetznatron und Ammoniak leicht löst und gegen oxydirende Einflüsse sehr empfindlich ist. Zur Gewinnung des blauen Farbstoffs wird die sodaalkalische Lösung der Leukobase mittels eingeblasener Luft oxydirt, bis die blaue Färbung an Intensität nicht mehr zunimmt; hierauf wird mit Kochsalz ausgesalzen und abfiltrirt. Der Farbstoff bildet nach dem Trocknen und Zerreiben ein dunkles kupferglänzendes Pulver, welches sich leicht in Wasser löst. Durch Ansäuern der wässerigen Lösung mit Mineralsäuren wird der Farbstoff in blauen Flocken gefällt. In conc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blaugrüner Farbe. Die wässerige blaue Lösung wird durch reducirende Mittel entfärbt unter Zurückbildung der Leukoverbindung. Wird die wie beschrieben erhaltene Schmelze bis 200° oder darüber weiter erhitzt, bis sie fest und trocken geworden ist, so bildet sich ein schwarzer Farbstoff. Die so behandelte Schmelze kann dann direct als schwarzer Farbstoff verwendet werden. An Stelle der Oxyamidodiphenylamincarbonsäure kann auch die nicht reducirte Oxynitrocarbonsäure verwendet werden.

Verfahren zur Darstellung eines schwefelhaltigen schwarzen Farbstoffs derselben Farbwerke (D.R.P.Nr. 113516) besteht darin, dass man die p-Oxy-m-methyl-p¹-nitrodiphenylamin-o¹-sulfosäure bez. p-Oxy-m-methyl-p¹-amidodiphenylamin-o¹-sulfosäure mit Schwefel und Schwefelalkalien bei erhöhter Temperatur verschmilzt. — Zur Darstellung der p-Oxy-m-methyl-p¹-nitro-diphenylamin-o¹-sulfosäure bez. p-Oxy-m-methyl-p¹-amidodiphenylamin-o¹-sulfosäure erhitzt man 1 Mol. p-nitrochlorbenzol-o-sulfosaures Natron mit 1 Mol. p-Amido-o-kresol, 1 Mol. essigsaurem Natron und 4 *l* Wasser 6 Stunden lang im geschlossenen Gefäss auf 120°. Es wird eine rothbraune Lösung erhalten, aus der durch Salz die in röthlich braunen Nadeln krystallisirende Nitroverbindung ausgefällt werden kann. Zur Gewinnung der Amidoverbindung wird die Lösung direct weiter verarbeitet, d. h. mit Eisen und Essigsäure reducirt. Nach erfolgter Reduction wird das Eisen mit Soda gefällt, filtrirt und wieder angesäuert, wodurch die Amidoverbindung in weissen Nadeln abgeschieden wird; sie ist schwer löslich in Wasser. Zur Darstellung des schwarzen Farbstoffs können beide, sowohl die Nitro-, wie die Amidoverbindung, dienen. 1 Th. p-Oxy-m-methyl-p¹-amidodiphenylamin-o¹-sulfosäure wird in ein geschmolzenes Gemisch von 1 Th. Schwefel und 3 Th. Schwefelnatrium eingetragen und das Ganze zunächst 1 bis 2 Stunden auf 180°, dann noch 3 bis 4 Stunden auf 240° erhitzt. Es findet dabei lebhafte Schwefelwasserstoffentwickelung statt. Die fertige Schmelze bildet eine dunkle poröse Masse, deren wässerige Lösungen direct zum Färben benutzt werden können; sie färben ungebeizte Baumwolle in tiefschwarzen Tönen an. Die Farbe einer frisch bereiteten Lösung ist grünlich braun, beim Stehen an der Luft schlägt sie in ein röthliches Grünblau um. Schmelzen, die nicht

weit genug vorgeschritten sind, lösen sich in Wasser ebenfalls mit grünlich brauner Farbe, die aber beim Stehen an der Luft in ein schwärzliches Violett übergeht.

Zur Darstellung eines blauen schwefelhaltigen Farbstoffs verschmilzt man nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 114 269) p-Amido-p-oxydiphenylamincarbonsäure

OH NH NH_2

COOH

oder p-Nitro-p-oxydiphenylamincarbonsäure

OH NH NO_2

COOH

mit Schwefel und Schwefelalkali und oxydirt die entstandene Leukoverbindung. Zur Darstellung der p-Amido-p-oxydiphenylamincarbonsäure werden 300 Th. p-Amido-p-oxydiphenylaminsulfocarbonsäure

OH NH NH_2,

COOH SO_3H

erhalten durch Condensation von p-Nitrochlorbenzolsulfosäure mit p-Amidosalicylsäure und nachfolgende Reduction, zusammen mit 30 Th. Schwefelsäure von 66° B. und 3000 Th. Wasser 6 Stunden im Autoclaven auf 150° erhitzt. Man erhält eine hellbraun gefärbte Lösung, die beim Versetzen mit Kochsalz das Sulfat der p-Amido-p-oxydiphenylamin-m-carbonsäure in weissen Krystallen abscheidet. Versetzt man die Lösung mit essigsaurem Natron, so krystallisirt die freie Carbonsäure in grauweissen Nadeln aus, die mit Soda sich leicht lösen und mit Essigsäure wieder ausfallen. Mit überschüssigem Alkali entsteht in der wässerigen Lösung durch Oxydation an der Luft eine lebhafte Violettfärbung. — Zur Gewinnung der p-Nitro-p-oxydiphenylamincarbonsäure

OH NH NO_2

COOH

werden 250 Th. p-Nitro-p-oxydiphenylaminsulfocarbonsäure, 30 Th. Schwefelsäure von 66° B. und 2000 Th. Wasser 6 Stunden auf 150° erhitzt. Man filtrirt die noch heisse gelbe Lösung und lässt erkalten; hierbei scheidet sich die Nitrocarbonsäure in braunen Nadeln aus, die sich in heissem Wasser mit orangegelber Farbe lösen; beim Reduciren der Nitrogruppe wird die oben beschriebene Amidocarbonsäure erhalten. — Zur Darstellung des Farbstoffs werden 20 Th. p-Amido-p-oxydiphenyl-

amincarbonsäure in ein geschmolzenes Gemisch von 100 Th. Schwefelnatrium und 40 Th. Schwefel bei etwa 140° eingetragen und so lange auf 160 bis 200° erhitzt, bis die anfangs stark schäumende Schmelze ruhiger geworden ist und anfängt fest zu werden. Man löst nun die Schmelze in Wasser und säuert mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure die grüne Lösung an, wobei der Farbstoff in Form seiner Leukoverbindung mit Schwefel gemischt als röthlichbrauner Niederschlag ausfällt. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit Soda behandelt, wobei nur die Leukoverbindung in Lösung geht, und diese Lösung wird durch Lufteinblasen oxydirt. Der Farbstoff fällt hierbei vollständig aus; er bildet nach dem Abfiltriren von der Mutterlauge, Trocknen und Zerreiben ein dunkles metallglänzendes Pulver und ist in Wasser schwer löslich; er färbt Baumwolle blau. Statt der genannten Amidoverbindung lässt sich mit demselben Erfolg auch die entsprechende Nitrocarbonsäure verwenden.

Verfahren zur Darstellung eines ungebeizte Baumwolle direct färbenden graublauen Farbstoffs derselben Farbwerke-Höchst (D. R. P. Nr. 114 266) besteht darin, dass man das Naphtazarinzwischenproduct mit Alkalipolysulfiden erhitzt. Man erhitzt das Gemenge von 1 k Naphtazarinzwischenproduct, 1 k Schwefel und 5 k krystall. Schwefelnatrium mehrere Stunden auf 150 bis 180°, bis eine Zunahme der Farbintensität nicht mehr zu bemerken ist. Die erhaltene Reactionsmasse wird sodann in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und zur Trockne verdampft. Der erhaltene Farbstoff ist ein dunkles Pulver, das sich in Wasser, Schwefelalkalien, Aetzalkalien oder Alkalicarbonaten leicht mit dunkelblauer Farbe auflöst. Durch Säure wird die Lösung gefällt. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle graublau und die Färbung zeichnet sich durch grosse Waschechtheit aus. — Durch Nachbehandlung mit Kupfersulfat werden hervorragend echte blauschwarze Töne entwickelt. Das neue Product ist vor allen bisher in den Handel gebrachten Schwefelfarbstoffen dadurch ausgezeichnet, dass die Färbungen während des Färbeprocesses unempfindlich gegen den Luftsauerstoff sind. Die umständlichen Vorkehrungen, die bei den Handelsproducten erforderlich sind, um Unegalitäten zu vermeiden, fallen bei dem neuen Farbstoff weg.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 115 743 wurde gefunden, dass an Stelle des Naphtazarinzwischenproducts in dem Verfahren auch dessen Oxydationsproduct, das im Pat. 101 372 (J. 1898, 626) beschrieben wurde, verwendet werden kann. Man erhält aus genanntem Oxydationsproduct einen Farbstoff mit gleichen Eigenschaften wie aus dem Zwischenproduct. 60 Th. Oxydationsproduct, 300 Th. Schwefelnatrium, 60 Th. Schwefel werden unter Umrühren zu einer dicken Masse eingedampft und dann etwa 8 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Beim Eindampfen entweicht Ammoniak. Das erhaltene schwarze Product ist in Wasser mit tiefblauer Farbe löslich, in starker Verdünnung ist die Lösung violett. Durch Säuren wird der Farbstoff gefällt, er löst sich in Alka-

lien, deren Carbonaten oder Ammoniak. Er färbt Baumwolle blaugrau, und die Färbung geht bei der Nachbehandlung mit Metallsalzen in Schwarz über.

Die Darstellung eines blauvioletten Farbstoffs geschieht nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 114267) durch Erhitzen des Naphtazarinzwischenproducts mit Alkalisulfiden, indem man das Naphtazarinzwischenproduct mit Alkalipolysulfid in Gegenwart von Chlorzink erhitzt. Man erhitzt das Gemenge von 1 k Naphtazarinzwischenproduct, 150 g Chlorzink, 1 k Schwefel und 5 k kryst. Schwefelnatrium mehrere Stunden auf 150 bis 180°, bis eine Zunahme der Farbintensität nicht mehr zu bemerken ist. Die Schmelze wird sodann in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und zur Trockne verdampft. Der erhaltene Farbstoff ist ein dunkles Pulver, das sich in Wasser, Schwefelalkalien, Aetzalkalien oder Alkalicarbonaten leicht mit dunkelblauer Farbe auflöst. Durch Säure wird die Lösung gefällt. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle sehr waschecht blauviolett an. Durch Nachbehandlung mit Kupfersulfat werden die directen Färbungen in sehr kräftige schwarze Nüancen übergeführt. Das neue Product ist vor allen bisher in den Handel gebrachten Schwefelfarbstoffen dadurch ausgezeichnet, dass die Färbungen während des Färbeprocesses unempfindlich gegen den Luftsauerstoff sind. Die umständlichen Vorkehrungen, die bei den Handelsproducten erforderlich sind, um Unegalitäten zu vermeiden, fallen bei dem neuen Farbstoff weg.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 116417 wurde gefunden, dass an Stelle des Naphtazarinzwischenproducts in dem Verfahren auch dessen Oxydationsproduct nach Pat. 101372 (J. 1898, 626) verwendet werden kann. 60 Th. Oxydationsproduct, 300 Th. Schwefelnatrium, 60 Th. Schwefel und 30 Th. Chlorzinklauge (40° B.) werden unter Umrühren zu einer dicken Masse eingedampft und dann etwa 8 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Beim Eindampfen entweicht Ammoniak. Das erhaltene schwarze Product ist in Wasser mit tiefblauer Farbe löslich, in starker Verdünnung ist die Lösung violett. Durch Säuren wird der Farbstoff gefällt, er löst sich in Alkalien, deren Carbonaten oder Ammoniak. Er färbt Baumwolle blauviolett, und die Färbung geht bei der Nachbehandlung mit Metallsalzen in Schwarz über.

Zur Darstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffes verschmilzt man nach Dahl & Cp. (D. R. P. Nr. 116338) gleiche Molecüle p-Amidophenolsulfosäure und Dinitrophenol ($OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) mit Schwefelnatrium und Schwefel. 6 k p-Amidophenolsulfosäure und 6 k Dinitrophenol werden in eine geschmolzene Mischung von 60 k krystallisirtem Schwefelnatrium und 20 k Schwefel eingetragen. Man hält die Schmelze während etwa 4 Stunden auf 150 bis 160° und erhitzt schliesslich bis 180°, worauf die Schmelze erstarrt. Es ist vortheilhaft, nun noch 1 bis 2 Stunden auf etwa 200° zu erhitzen. Der so erhaltene Farbstoff bildet mattschwarze poröse Stücke und wird direct zum Färben benutzt. Er färbt ungebeizte Baumwolle tiefschwarz

ohne die blaugrüne oder rothe Uebersicht des Vidal- und Immedialschwarz.

Schwefelhaltige Farbstoffe erhält man nach C. Dreher (D. R. P. Nr. 115 337) durch Schmelzen von mit concentrirter Salpetersäure behandeltem Colophonium mit Schwefel und Schwefelalkalien. 10 Th. gepulvertes Colophonium werden unter Rühren und Kühlen in 100 Th. concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Hierauf werden langsam unter weiterem Kühlen 60 Th. Kalisalpeter eingetragen. Die Mischung lässt man an kühlem Ort noch 6 Stunden stehen, giesst hierauf in viel kaltes Wasser, wäscht den erhaltenen schmutziggelben Niederschlag wiederholt mit Wasser aus und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Ueberführung in den Farbstoff werden 40 Th. Schwefelnatrium mit 20 Th. Wasser unter Erwärmen verflüssigt und in die Lösung 10 Th. des Nitroproducts eingetragen. Die braune Lösung wird langsam unter Erwärmen bis 150° zur Syrupdicke eingedampft und hierauf 20 Th. Schwefelblumen eingerührt. Dieses Gemenge wird nach 4 Stunden bis auf 260° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird in 300 Th. heissem Wasser gelöst, filtrirt und der schwarze Niederschlag noch wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet. — Fein gepulvertes Harz wird mit der fünffachen Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,38 angerieben und bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Rühren 48 Stunden stehen gelassen. Ist das Aufschäumen beendet, so erwärmt man vorsichtig noch 2 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade. Es wird hierauf wiederholt mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Zur Ueberführung in den Farbstoff wird wie im 1. Beispiel verfahren. — Fein gepulvertes Harz wird unter Kühlung in die zehnfache Menge rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,45 eingetragen und nach sechsstündigem Stehen damit noch 4 Stunden auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt. Es wird hiernach in viel Wasser gegossen und der gelbe Niederschlag wiederholt mit frischem Wasser gewaschen und dann getrocknet. Zur Farbstoffherstellung wird wie oben verfahren.

Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Baumwolle direct färbenden Farbstoffs nach Farbwerk Mühlheim vorm. Leonhardt & Cp. (D. R. P. Nr. 113 418) ist dadurch gekennzeichnet, dass man o-Oxy-o'-p'-dinitrodiphenylamin mit Schwefel und Schwefelalkali bei höherer Temperatur verschmilzt. 10 k o-Oxy-o'-p'-dinitrodiphenylamin bez. dessen schön krystallisirendes, in Natronlauge schwer lösliches Natronsalz werden mit 20 k Schwefelblumen, 60 k krystallisirtem Schwefelnatrium und etwa 40 *l* Wasser allmählich auf etwa 150° erhitzt, bis die Schmelze trocken geworden ist. Die so erhaltene Masse kann direct zum Färben benutzt werden. Der Farbstoff löst sich in Wasser mit blauschwarzer Farbe, Natronlauge oder Schwefelnatrium ändert die Nüance nur wenig. Salzsäure entfärbt die Lösung unter Auftreten brauner Flocken, welche in Lauge wieder mit blauschwarzer Farbe löslich sind. Der Farbstoff ist in Spiritus nicht löslich

und kann in Folge dessen durch Spiritus von löslichen Beimengungen befreit werden.

Verfahren zur Darstellung eines neuen, Baumwolle direct braun färbenden Farbstoffes nach Farbwerk Griesheim Nötzel, Istet & Cp. (D. R. P. Nr. 109586), darin bestehend, dass man das bei der Einwirkung annähernd gleicher Mengen p-Oxy-o'-p'-dinitrodiphenylamin und Chlorschwefel entstehende Zwischenproduct mit Natronlauge und Schwefelnatron auf etwa 200° erhitzt. 10 k fein gemahlenes Oxydinitrodiphenylamin werden in einem eisernen Kessel mit 10 k Chlorschwefel verrührt und darnach im Wasserbade erwärmt, wobei man nöthigenfalls durch Kühlen dafür sorgt, dass nach eingetretener Reaction die Temperatur nicht über 120° steigt. Das Reactionsproduct bildet eine leicht pulverisirbare braune Masse; es löst sich in Natronlauge mit brauner Farbe, in Wasser und verdünnter Säure ist es unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich, in kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich langsam mit gelbbrauner Farbe auf. Zur Ueberführung in Farbstoff fügt man nun zu dem obigen Zwischenproduct 10 k Natronlauge, 10 *l* Wasser und 40 k Schwefelnatron und erhitzt damit allmählich auf 200°, bis die Masse trocken ist. Das so erhaltene Product löst sich leicht in Wasser mit rothbrauner Farbe und färbt ungebeizte Baumwolle röthlichbraun an; die Färbungen sind wasch- und lichtecht. Der Farbstoff unterscheidet sich von dem schwarzen Farbstoff, welcher nach Pat. 103861 (J. 1899, 602) durch Schmelzen von Oxydinitrodiphenylamin mit Schwefel und Schwefelnatron entsteht, ausser durch die Nüance und Darstellungsweise auch in seinen basischen Eigenschaften, er löst sich in warmer concentrirter Schwefelsäure mit violettbrauner Farbe auf, während der Farbstoff des erwähnten Patentes darin unlöslich ist. Andererseits gibt der Farbstoff aus p-Oxydiphenylamin des Pat. 103646 (J. 1899, 601) mit concentrirter Schwefelsäure eine grünlichblaue Lösung und färbt Baumwolle violettschwarz an.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 111950 erhitzt man das aus p-Oxy-o^1-p^1-dinitrodiphenylamin entstehende Zwischenproduct nicht mit Schwefelnatrium, sondern dampft mit Alkalilauge zur Trockne. 5 k Oxydinitrodiphenylamin werden mit 1,5 k Benzol und 2,5 k Chlorschwefel gut gemischt, dann das Benzol abdestillirt und die rückständige Masse noch eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Man löst diese dann in 25 *l* Wasser und 10 k Natronlauge 35° B. auf und dampft die Lösung zur Trockne. — 5 k Oxydinitrodiphenylamin werden mit 15 k Chlorschwefel im Wasserbade erhitzt, bis Reaction eintritt. Die Temperatur steigt dann von selbst über 100°, man sorgt durch Kühlen dafür, dass sie nicht über 140° steigt. Nach kurzer Zeit fällt die Temperatur wieder und die Reaction ist beendet. Man verfährt dann weiter wie im ersten Beispiel.

Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffes desselben Farbwerks (D. R. P. Nr. 112299), darin bestehend, dass man das aus p-Oxy-o^1-p^1-dinitrodiphenylamin und

Chlorschwefel erhältliche, im Pat. 109 586 beschriebene Product in Schwefelnatrium löst und diese Lösung zur Trockne bringt. 10 k des Reactionsproductes von p-Oxy-o^{1}-p^{1}-dinitrodiphenylamin und Chlorschwefel werden mit 30 *l* Wasser und 50 k Schwefelnatron gelöst und zur Trockne verdampft, wobei eine Endtemperatur von etwa 130° erreicht wird. Der Farbstoff ist verschieden von dem des Pat. 103 861, er zeigt stärkere basische Eigenschaften und löst sich in concentrirter Schwefelsäure bereits in der Kälte mit blauer Farbe auf, während der des Pat. 103 861 darin selbst in der Wärme kaum löslich ist; seine Lösung in Wasser ist blauer als die des letzteren, ebenso auch die Färbung auf Baumwolle.

Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direct schwarz färbenden Farbstoffes geschieht nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 108 872) durch Schmelzen derjenigen Dinitrooxydiphenylamincarbonsäure mit Schwefelalkali und Schwefel, welche durch Einwirkung der Chlordinitrobenzoësäure des Pat. 106 510 auf p-Amidophenol entsteht. In einem Kessel, der in einem Oelbade steht, werden 200 k krystallisirtes Schwefelnatrium mit einer geringen Menge heissen Wassers zur Lösung gebracht. Unter Rühren trägt man sodann 75 k Schwefelblumen und 100 k des Natriumsalzes der Dinitrooxydiphenylamincarbonsäure ein. Hierauf wird nun das Oelbad so geheizt, dass die Temperatur der Schmelze im Verlaufe von 3 bis 4 Stunden auf 140° steigt. Bei etwa dieser Temperatur hält man nun die Schmelze, bis sie völlig trocken und pulverisirbar geworden ist. Nach dem Erkalten wird sie zerkleinert und kann alsdann direct zum Färben verwendet werden. Sie bildet ein schwach bronzeglänzendes Pulver, welches in Wasser mit grünschwarzer Farbe leicht, in Alkohol spärlich mit schmutzig grünblauer Farbe löslich ist. Baumwolle wird im Salzbade tiefschwarz gefärbt; die Färbungen sind sehr echt und gewinnen beim Nachbehandeln mit Metallsalzen bedeutend an Tiefe des Tones und Echtheit.

Zur Herstellung eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffes werden nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 116 418) 35 k Diphenylthioharnstoff und 30 k m-Dinitrochlorbenzol in etwa 500 *l* Alkohol gelöst, mit 25 k Natriumacetat versetzt und am Rückflusskühler einige Stunden gekocht. Nach etwa 2 Stunden lässt man erkalten, filtrirt die abgeschiedene hellgelbe Verbindung ab und wäscht mit etwas verdünntem Alkohol und Wasser aus. Die so erhaltene Verbindung kann aus Alkohol umkrystallisirt werden und wird dabei in derben, hellgelben Krystallen vom F. P. 191,5° erhalten. 30 k dieser getrockneten Verbindung trägt man allmählich in die Lösung von 30 k Schwefel und 120 k Schwefelnatrium ($Na_2S + 9 aq.$) in wenig Wasser ein, erwärmt allmählich auf 120°, alsdann, nachdem die Reaction milder geworden ist, auf etwa 150° und hält so lange bei dieser Temperatur, bis die Schmelze trocken geworden ist; gepulvert kann sie direct zum Färben verwendet werden; sie erzeugt auf Baumwolle ein echtes, intensives Schwarz. Der Farbstoff ist in Alkohol wenig, in Wasser

leicht mit schwarzgrüner Farbe löslich, die auf Zusatz von Natronlauge nach blauschwarz umschlägt. Die Lösung des Farbstoffs in Schwefelsäure zeigt eine schmutziggrüne Farbe, beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein grünschwarzer Niederschlag ab.

Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direct schwarz färbenden Farbstoffs der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 112 182) besteht darin, dass man die durch Einwirkung von 1.3.4-Dinitrochlorbenzol auf o-Amidosalicylsäure erhältliche o-Oxydinitrodiphenylamincarbonsäure mit Schwefel und Schwefelalkali, mit Alkalipolysulfiden, mit Schwefel und Alkali oder analog wirkenden Substanzen oder Gemischen auf höhere Temperaturen erhitzt. 20 k des aus Dinitrochlorbenzol und o-Amidosalicylsäure erhältlichen Reactionsproductes werden unter Umrühren in ein auf 90 bis 100° erhitztes Gemisch von 40 k Schwefelnatrium, 30 k Schwefel und 20 k Wasser allmählich eingetragen. Man steigert alsdann die Temperatur langsam auf 140 bis 150° und fährt unter fortwährendem Umrühren mit dem Erhitzen auf diese Temperatur fort, bis die Schmelze fest geworden ist. Nachdem man hierauf noch etwa 10 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt hat, ist die Farbstoffbildung beendet. Das so erhaltene Product löst sich in Wasser mit grünstichig blauschwarzer Farbe, in Natronlauge von 30 Proc. rothviolett und in verdünnter Schwefelnatriumlösung blauschwarz. Der Farbstoff färbt Baumwolle in sodaalkalischem Bade direct tiefschwarz an.

Verfahren zur Darstellung neuer blauer Baumwollfarbstoffe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 113 195) besteht darin, dass man die nach dem Verfahren des engl. Pat. 17 738 v. J. 1895 aus Periamidonaphtolsulfosäuren gewonnenen Rohschmelzen mit warmem Wasser so lange extrahirt, bis das in denselben enthaltene leichter lösliche blaue Product vollkommen in Lösung gegangen ist und hiernach aus den vereinigten Filtraten die Farbstoffe in geeigneter Weise isolirt. 50 k $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure, die vorher mit Natronlauge (40° B.) neutralisirt sind, werden mit 81 k trockenem Schwefelnatrium und 75 k Schwefel gemischt. Das so erhaltene Gemenge wird in einem eisernen Gefäss unter beständigem Rühren langsam auf 200° erhitzt, bis die anfangs dünnflüssige Schmelze fest wird und sich leicht zu einem trockenen Pulver zerstossen lässt. Nachdem das Gefäss verschlossen ist, wird die Temperatur auf 240° gesteigert und die Schmelze weitere 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die so gewonnene grauschwarze pulverige Masse wird nach dem Erkalten wiederholt mit kleinen Mengen heissen Wassers behandelt, die Lösung auf ein Filter gegossen und dieses Auslaugen so lange wiederholt, bis die Lösung ungefärbt ist. Aus den vereinigten Filtraten wird der blaufärbende Bestandtheil durch Kochsalz oder vortheilhafter durch Chlorzinklösung gefällt. Nach dem Abfiltriren, Pressen, Trocknen und Pulverisiren bildet der so erhaltene Farbstoff ein grau- bis blauschwarzes Pulver. Es ist in Wasser, auch in kochendem, unlöslich. Auf Baumwolle in kochendem Bade unter

Zusatz von Reductionsmitteln (wie Traubenzucker und Soda, Schwefelalkali u. s. w.) oder in kaltem Bade ebenfalls bei Gegenwart von reducirenden Substanzen (wie Schwefelalkali) fixirt sich der Farbstoff zunächst mit bräunlicher Farbe, die aber allmählich beim Hängenlassen der gefärbten feuchten Waare, momentan beim Spülen in ein nunmehr beständiges alkali- und lichtechtes Indigoblau übergeht. In ätzalkalischem Bade werden direct blaue Nüancen erhalten. — In analoger Weise werden die übrigen blauen Farbstoffe isolirt, wenn man die nach dem Verfahren der engl. Patentschrift 17 738 v. J. 1895 aus anderen Peramidonaphtolsulfosäuren, z. B. der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure u. s. w. gewonnenen Farbstoffe bez. Rohschmelzen der in obigem Beispiel erläuterten Behandlung unterwirft. Nur bei der Verarbeitung der aus $\alpha_1\alpha_4$Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure gewonnenen Rohschmelze hat es sich als vortheilhaft erwiesen, nach dem Auslaugen aus dem gewonnenen Filtrate zunächst, z. B. mittels Kochsalzes, eine geringe Menge des in Lösung gegangenen braunen Farbstoffes niederzuschlagen und dann erst nach dem Filtriren gemäss obigem Beispiele die vollständige Fällung mit Chlorzink u. s. w. vorzunehmen. Die so erhaltenen Farbstoffe besitzen im Allgemeinen die gleichen Eigenschaften wie der obige aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure dargestellte Farbstoff, unterscheiden sich von diesem zum Theile nur durch geringe Nüancenunterschiede ihrer Färbungen.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 113 332 laugt man statt der Rohschmelzen die nach dem Verfahren des Pat. 95 918 aus Peridioxynaphtalinsulfosäuren erhaltenen Rohschmelzen mit warmem Wasser so lange aus, bis der in denselben enthaltene leichter lösliche Bestandtheil vollkommen in Lösung gegangen ist und isolirt darauf aus den vereinigten Filtraten die Farbstoffe in geeigneter Weise. 50 k $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure werden mit Natronlauge (40° B.) neutralisirt und dann mit 81 k Schwefelblumen gemischt. Das so erhaltene Gemenge wird in einem eisernen Gefäss unter beständigen Rühren langsam auf 200° erhitzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis die Schmelze fest wird und sich leicht zu einem trockenen Pulver zerstossen lässt. Hierauf wird der Tiegel verschlossen und, nachdem die Temperatur auf 260 bis 270° gesteigert worden ist, noch so lange erhitzt, bis Proben der Schmelze sich in Wasser rein blau lösen und eine Zunahme der Intensität nicht mehr zu erkennen ist. Nach dem Erkalten wird die zerkleinerte Schmelze wiederholt mit kleinen Mengen heissen Wassers behandelt, die Lösung auf ein Filter gegossen und dieses Auslaugen so lange wiederholt, bis die Lösung ungefärbt ist. Aus den vereinigten Filtraten wird dann der blaufärbende Bestandtheil durch Kochsalz oder vortheilhafter durch Chlorzinklösung gefällt. Nach dem Abfiltriren, Pressen, Trocknen und Pulverisiren bildet der Farbstoff ein blauschwarzes Pulver. Er ist in Wasser und Sodalösung auch beim Kochen unlöslich, löst sich aber grösstentheils, und zwar mit brauner Farbe, wenn zu der Sodalösung Traubenzucker hinzugesetzt und diese Lösung gekocht wird. In ätzalkalischem

heissem Bade färbt der Farbstoff direct blau, in kochendem Bade unter Zusatz von Reductionsmitteln (wie Traubenzucker und Soda, Schwefelalkali u. s. w.), sowie in kaltem Bade ebenfalls bei Anwesenheit von reducirenden Substanzen (wie Schwefelalkali) fixirt sich der Farbstoff zunächst mit gelbbrauner Farbe, die langsam beim Hängenlassen der gefärbten Waare an der Luft, momentan beim Spülen in ein alsdann alkali- und lichtechtes Blau übergeht. — Auf analogem Wege werden die übrigen Farbstoffe isolirt, wenn man die nach dem Verfahren des Pat. 95 918 aus anderen Peridioxynaphtalinsulfosäuren, z. B. der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure u. s. w. dargestellten Rohschmelzen der durch obiges Beispiel erläuterten Behandlung unterwirft. Die so erhaltenen Farbstoffe weisen im Allgemeinen die gleichen Eigenschaften wie der aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure gewonnene auf, unterscheiden sich von diesem nur durch geringe Nüancenunterschiede ihrer Färbungen.

In dem ferneren Zusatzpat. Nr. 113 334 derselben Farbenfabriken folgt die Neuerung in dem Verfahren des Pat. 113 195 zur Darstellung von blauen Baumwollfarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der dort benutzten Einwirkungsproducte von Schwefel und Schwefelalkali u. s. w. auf $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäuren hier die aus dem $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol durch Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali, mit Schwefel und Alkali oder analog wirkenden Substanzen erhältliche Rohschmelze mit warmem Wasser so lange extrahirt, bis der in derselben enthaltene leichter lösliche blaue Bestandtheil vollständig in Lösung gegangen ist und hierauf aus den vereinigten Filtraten den Farbstoff in geeigneter Weise isolirt. — In eine aus 125 k Schwefel, 90 k Schwefelnatrium (wasserfrei) und 80 k Wasser hergestellte Polysulfidlösung werden 50 k $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfat eingerührt. Hierauf wird unter fortgesetztem Rühren in einem eisernen Gefässe langsam auf 200° erhitzt und bei dieser Temperatur so lange verschmolzen, bis die Schmelze fest wird und sich leicht zu einem trockenen Pulver zerstossen lässt. Nachdem das Gefäss verschlossen ist, wird die Temperatur auf 240° gesteigert und die Schmelze so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis Proben der Schmelze sich in Wasser klar indigblau lösen und eine Zunahme in der Intensität der Färbung nicht mehr zu erkennen ist. Nach Beendigung der Farbstoffbildung, welche unter Abspaltung von Ammoniak vor sich geht, lässt man die Schmelze erkalten bez. zerkleinert sie, und laugt nun wiederholt mit kleinen Mengen heissen Wassers aus, bis der mit grünblauer Farbe leichter lösliche Bestandtheil der Schmelze vollkommen in Lösung gegangen ist. Aus den vereinigten Filtraten wird hierauf der blaufärbende Bestandtheil durch Kochsalz oder vortheilhafter durch Chlorzinklösung gefällt. Er stellt nach dem Abfiltriren, Pressen, Trocknen und Pulverisiren ein grau- bis blauschwarzes Pulver dar und besitzt im Allgemeinen die gleichen chemischen und färbenden Eigenschaften wie die nach dem Verfahren des Hauptpatentes aus den Periamidonaphtolsulfosäureschmelzen isolirten blauen Farbstoffe. Auf

Baumwolle liefert er in ätzalkalischem Bade direct blaue Nüancen und färbt in kochenden, mit reducirenden Substanzen (Traubenzucker und Soda, Schwefelalkali u. s. w.) versetzten Bädern sowie in kalten Bädern unter Zusatz von Schwefelalkali die Baumwolle zunächst bräunlich an; diese Nüance geht aber allmählich beim Hängenlassen der gefärbten feuchten Waare, momentan beim Spülen in ein nunmehr beständiges licht- und alkaliechtes Blau über. Der beim Auslaugen der Rohschmelze hinterbleibende schwerer lösliche Bestandtheil färbt dagegen Baumwolle in schwefelalkalihaltigem Bade graubraun bis braun.

In dem ferneren Zusatzpat. Nr. 113 335 folgt das Verfahren zur Darstellung von violetten Baumwollfarbstoffen aus Amido-$\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalinsulfosäuren oder solchen Substanzen, welche wie die Nitroso-$\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalinsulfosäuren und Azofarbstoffe der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren durch Reduction in Amido-$\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalinsulfosäuren übergehen, darin bestehend, dass man diese $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinderivate mit Schwefel und Schwefelalkali, mit Alkalipolysulfiden, mit Schwefel und Alkali bez. analog wirkenden Gemischen bei höheren Temperaturen verschmilzt und darauf unter Benutzung des durch das Hauptpat. 113 195 bekannten Verfahrens die so erhaltenen Rohschmelzen mit heissem Wasser so lange extrahirt, bis das in denselben enthaltene leichter lösliche Product vollkommen in Lösung gegangen ist, und dann aus den vereinigten Filtraten die Farbstoffe isolirt. 30 k Nitroso-$\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure werden in 40 *l* warmem Wasser suspendirt und durch Zusatz von 30 k Natronlauge (30 Proc.) gelöst. Nachdem 66 k trockenes Schwefelnatrium und 60 k Schwefel hinzugesetzt sind, wird die Mischung im Kessel unter Rühren langsam auf 200 bis 210° und so lange bei dieser Temperatur erhitzt, bis die Masse fest geworden ist und sich leicht zu einem trockenen Pulver zerstossen lässt. Nachdem der Kessel verschlossen ist, wird auf 240° erhitzt und etwa 2 bis 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, bis die korinthfarbenen wässerigen Lösungen von zwei auf einander folgenden Proben der Schmelze eine Zunahme der Farbenintensität nicht mehr erkennen lassen. Die so erhaltene Rohschmelze, welche in neutralem Bade rothbraun, in schwefelalkalihaltigem Bade graubraun färbt, wird wiederholt mit kleinen Mengen heissen Wassers behandelt, die Lösung auf ein Filter gegossen und dieses Auslaugen so lange wiederholt, bis der leichter lösliche Farbstoff vollständig in Lösung gegangen ist. Aus den vereinigten Filtraten wird der violette Farbstoff durch Kochsalz oder besser Chlorzink gefällt. Bei Verwendung von Chlorzink bildet der Farbstoff nach dem Abfiltriren, Trocknen und Pulverisiren ein grauschwarzes, in Wasser, auch kochendem, unlösliches Pulver, welches Baumwolle in kalten und heissen Bädern unter Zusatz von reducirenden Substanzen lebhaft wasch- und ziemlich lichtecht violett anfärbt. — Analog werden die übrigen violetten Farbstoffe erhalten, wenn man in obigem Beispiel anstatt der Nitroso-$\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure andere Nitroso-$\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalinsulfo-

säuren oder Amido-$\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalinsulfosäuren oder die Azofarbstoffe der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren verwendet und die daraus gewonnenen Rohschmelzen in der angegebenen Weise behandelt. Die genannten Amido-$\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalinsulfosäuren lassen sich leicht durch Reduction der Nitroso-$\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalinsulfosäuren oder auf gleichem Wege aus den Azofarbstoffen der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren darstellen. — Verwendet man im obigen Beispiel ein aus 30 k Amido-$\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure, 50 *l* Wasser, 20 *l* Natronlauge (30proc.), 70 k Schwefelnatrium (trocken) und 66 k Schwefel bestehendes Gemenge, so erhält man in gleicher Weise einen Baumwolle im kochenden, mit Schwefelnatrium versetzten Bade klar violett färbenden Farbstoff. — Behufs Verwendung von Azofarbstoffen der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren werden z. B. 30 k des in sodaalkalischer Lösung aus Diazobenzol und $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure erhaltenen Farbstoffes in 40 *l* heissem Wasser suspendirt, mit 10 *l* Natronlauge (30proc.) gelöst und nach Zusatz von 66 k Schwefelnatrium (trocken) und 60 k Schwefelblumen gemäss obigem Beispiele weiter behandelt. Der so gewonnene Farbstoff färbt im kochenden, mit Schwefelnatrium versetzten Bade gleichfalls violett.

Verfahren zur Darstellung eines blauen Baumwollfarbstoffs derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 113 333) besteht darin, dass man die nach dem Verfahren des Pat. 101 541 aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin durch Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali oder mit Alkalipolysulfiden, oder Gemengen von Schwefel und Alkalien bez. analog wirkenden Substanzen erhaltene Rohschmelze gemäss dem Verfahren des Pat. 103 332 so lange extrahirt, bis der darin enthaltene leichter lösliche blaue Bestandtheil vollständig in Lösung gegangen ist und hierauf aus den vereinigten Filtraten den Farbstoff in geeigneter Weise isolirt. Es werden z. B. 50 k $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin in eine aus 100 k Schwefel, 95 k trockenem Schwefelnatrium und 95 k Wasser bereitete Polysulfidlösung eingerührt. Die Mischung wird dann vortheilhaft unter fortgesetztem Rühren langsam auf 240° erhitzt und bei dieser Temperatur so lange verschmolzen, bis sich Proben der Schmelze in Wasser blau lösen und die Farbintensität nicht mehr zunimmt. Nach dem Erkaltenlassen wird die zerkleinerte Schmelze wiederholt mit kleinen Mengen heissen Wassers behandelt, die Lösung auf ein Filter gegossen und dieses Auslaugen so lange wiederholt, bis die Lösung ungefärbt ist. Aus den vereinigten Filtraten lässt sich der Farbstoff durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen isoliren. — Der mit Kochsalz gefällte Farbstoff bildet nach dem Zerreiben ein grau- bis blauschwarzes Pulver. Es ist in Wasser auch beim Kochen, sowie in Sodalösung unlöslich, löst sich aber mit brauner Farbe, wenn er mit Traubenzucker und Sodalösung erhitzt wird; von Natronlauge (40° B.) wird er beim Kochen mit violett blauer Farbe gelöst. In conc. Salzsäure ist er unlöslich und von Schwefelsäure (66° B.) wird er langsam gelöst; aus der korinthfarbenen Lösung fällt Wasser einen blauschwarzen

Niederschlag. In gesättigter Schwefelnatriumlösung löst er sich langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen mit gelbbrauner Farbe. — Auf Baumwolle in kochendem Bade bei Gegenwart von reducirenden Substanzen (wie Traubenzucker und Soda, Schwefelalkali u. s. w.) oder in kaltem Bade ebenfalls unter Zusatz von Reductionsmitteln (wie Schwefelalkali) fixirt sich der Farbstoff zunächst mit gelbbrauner Farbe, die aber an der Luft und momentan beim Spülen der feuchten Waare in ein beständiges alkali- und lichtechtes Blau übergeht. In ätzalkalischem Bade erzeugt der Farbstoff direct blaue Nüancen.

Verfahren zur Darstellung neuer blauer Baumwollfarbstoffe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 116 655) besteht darin, dass man $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol, $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin, deren Sulfosäuren oder die $\alpha_1 \alpha_4$-Chlornaphtolsulfosäuren bez. die aus Diazoverbindungen und $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäuren erhältlichen Azofarbstoffe mit Schwefel und Schwefelalkali, oder mit Alkalisulfiden, oder Gemengen von Schwefel und Alkali bez. mit analog wirkenden Substanzen in Gegenwart von Zink oder Zinkverbindungen auf höhere Temperaturen erhitzt. Es werden z. B. 20 k gepulvertes Chlorzink (wasserfrei) in eine Auflösung von 132 k einer 38proc. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäurepaste in 46 *l* Natronlauge (1:3) eingerührt und dann 87 k trockenes Schwefelnatrium und 82 k Schwefelblumen hinzugesetzt. Die Mischung wird in einem eisernen Kessel unter fortwährendem Rühren mittels Metallbad langsam auf 200° (Temperatur im Metall) und so lange bei dieser Temperatur erhitzt, bis die anfangs dünnflüssige Schmelze fest wird und sich leicht zu einem trockenen Pulver zerstossen lässt. Nachdem der Kessel verschlossen ist, wird die Temperatur auf 240° gesteigert und die Schmelze weitere 4 Stunden bei 240° gehalten. Die so erhaltene blauschwarze pulverige Masse färbt, am besten in kochenden Bädern unter Zusatz von Kochsalz oder von Kochsalz und Soda, Baumwolle direct in blauen indigoähnlichen alkali- und lichtechten Tönen an. — In analoger Weise werden ähnliche blaue Farbstoffe erhalten, wenn man in obigem Beispiele statt der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure andere $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäuren, das $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol oder die $\alpha_1 \alpha_4$-Chlornaphtolsulfosäuren verwendet. — Zur Herstellung der blauen Farbstoffe aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin bez. $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren werden z. B. 50 k $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure mit 46 k Natronlauge gut verrieben und nach Zusatz von 20 k Chlorzink (wasserfrei) 81 k Schwefelnatrium (trocken) und 75 k Schwefelblumen hinzugefügt. Die Mischung wird unter ständigem Rühren langsam auf 200° bez. so lange bei 200° erhitzt, bis sie trocken geworden ist und sich in ein Pulver verwandelt hat. Das Gefäss wird dann bedeckt, die Temperatur auf 240° gebracht und etwa 4 Stunden bei 240° gehalten, bis beim Auflösen von Proben in heissem Wasser eine Zunahme der blauen Färbung nicht mehr zu constatiren ist. Der so erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in kochendem Bade unter Zusatz von Kochsalz und Soda röthlich blau. — Wird die

$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure durch andere $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren oder durch das $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin selbst ersetzt, so gelangt man in gleicher Weise zu analogen Farbstoffen. — Bei Verwendung von Azofarbstoffen der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäuren werden z. B. 50 k des in sodaalkalischer Lösung aus Diazobenzol und $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure hergestellten Farbstoffs in 100 *l* heissem Wasser suspendirt und nach dem Erkalten 30 *l* Ammoniak oder eine äquivalente Menge Sodalösung hinzugesetzt. Dann werden 12 k Zinkoxyd und hierauf 90 k Schwefelnatrium (trocken) und 84 k Schwefelblumen eingerührt. Das Gemisch wird unter Rühren langsam auf 200° und so lange bei 200° erhitzt, bis das bei der Reduction des Azofarbstoffs gebildete Anilin vollständig verdampft ist und die Masse in ein trockenes Pulver sich verwandelt hat. Nachdem der Kessel verschlossen ist, wird die Temperatur auf 240° gebracht und etwa 3 bis 4 Stunden bei 240° gehalten. Auf ungebeizter Baumwolle erzeugt der so gewonnene Farbstoff in kochenden, mit Soda und Kochsalz versetzten Bädern blaue Nüancen. Aehnliche Farbstoffe entstehen, wenn man im letzten Beispiele andere Azofarbstoffe der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäuren benutzt.

Substantive schwarze Farbstoffe. Die Deutsche Vidal-Farbstoff-Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 111 385) dehnt das Verfahren des Pat. 84 632 auch auf die Herstellung einer Anzahl Thiodiphenylamine oder Thiazine aus. So kann man p-Dioxytetraphentrithiodiphenylamin (auch p-Dioxytetraphentrithiazin genannt) durch Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf p-Dioxythiazin (p-Dioxythiodiphenylamin) herstellen, und zwar vereinigen sich bei der Reaction 2 Molecüle des letzteren Körpers, wodurch p-Dioxytetraphentrithiazin gebildet wird. Man erhitzt z. B. auf 170° 23,3 k p-Dioxythiodiphenylamin, 32 k Schwefel und 7 k Ammoniak (23proc.). Die Schmelze kann direct zum Färben benutzt werden. Das Product löst sich in Alkalien und Schwefelalkalien bläulich, in concentrirter Schwefelsäure dunkelblau und färbt Baumwolle in schwefelalkalischem, salzhaltigem Bade schwarz. — Ebenfalls unter Benutzung des durch Pat. 84 632 bekannten Verfahrens lässt sich p-Oxyamidothiodiphenylamin (p-Oxyamidothiazin) herstellen, indem man Schwefel in Gegenwart von Ammoniak auf ein Gemisch von Hydrochinon und p-Amidophenol einwirken lässt. Man erhitzt z. B. auf 170°:

Hydrochinon	11	k
p-Amidophenol	11	„
Schwefel	6,4	„
Ammoniak (23proc.)	7	*l*

Nach 8stündigem Erhitzen im Autoclaven bei 170° lässt man erkalten, nimmt die Schmelze heraus und trocknet sie im Trockenofen bei 150°. Das so erhaltene Leukothionolin soll zur Darstellung von schwarzen Schwefelfarbstoffen dienen und kann direct weiter verarbeitet werden. Ferner kann das p-Oxyamidothiodiphenylamin auch dadurch erhalten werden, dass man in Beispiel 2 das Gemisch von Hydrochinon und

p-Amidophenol durch p-Dioxydiphenylamin ersetzt. — Das p-Dioxydiphenylamin ist bekanntlich ein Leukoindophenol und kann demnach durch Reduction des betreffenden Farbstoffes, d. h. Chinon-p-oxyphenylimid bereitet werden.

Schwarzer substantiver Baumwollfarbstoff derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 115 003). Nach Pat. 108 496 wird das blaue Condensationsproduct aus Sulfanilsäure und p-Amidophenol in Gegenwart von Schwefel und Natronlauge auf 170° erhitzt. Wird nun dieser blauschwarze Farbstoff der Einwirkung von Schwefel und Aetznatron ausgesetzt, so wird er in einen schwarzen Farbstoff übergeführt, welcher viel seif- und lichtechter ist, als das im Pat. 108 496 beschriebene Product. Im Oelbade werden 28 k des Farbstoffs des Pat. 109 736 und 25 k 33proc. Aetznatronlösung erhitzt, bis die Masse sich gelöst und eine gleichmässige teigige Beschaffenheit angenommen hat. Sobald die Temperatur des so erhaltenen Gemisches auf 170° gestiegen ist, werden 6 k Schwefel zugesetzt und die Temperatur auf dieser Höhe erhalten, bis die Mischung sich in eine harte Masse verwandelt hat, welche man aus dem Apparat entfernt, abkühlt und zerkleinert. Man erhält auf diese Weise den Farbstoff in Form einer schwarzen brüchigen Masse, welche sich in Wasser mit schwarzer Farbe auflöst und in Lösungen von Alkalicarbonaten, Aetzalkalien und Schwefelalkalien löslich ist. In Säuren ist der Farbstoff unlöslich. Seine alkalischen Lösungen nehmen leicht Sauerstoff aus der Luft auf, wobei leicht eine Ausfällung stattfindet. Pflanzenfasern werden im Kochsalzbade und in der Lösung des Farbstoffs mit Schwefelalkali schwarz gefärbt, wobei man die Ausfärbung dadurch intensiver machen kann, dass man die Faser mit doppelchromsaurem Kali und Säure behandelt.

Verfahren zur Darstellung eines blauschwarzen substantiven Farbstoffs derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 109 736) ist dadurch gekennzeichnet, dass man gleiche Molecüle Sulfanilsäure und p-Amidophenol auf etwa 250° erhitzt. In einem mit Rührwerk versehenen eisernen Topf werden 17,3 k Sulfanilsäure und 11 k p-Amidophenol im Oelbad auf 160 bis 170° erhitzt. Die verflüssigte Masse wird 1 Stunde auf dieser Temperatur erhalten, dann wird die Temperatur allmählich bis auf 250° erhöht. Diese Temperatur wird ungefähr 4 bis 5 Stunden beibehalten. Die Schmelze, welche sich sehr verdickt, wird aus dem Apparat entfernt, abgekühlt und vermittels eines geeigneten Apparates zerkleinert. Das pulverisirte Product wird mit lauwarmer 10proc. Natriumcarbonatlösung gewaschen und dann getrocknet. Das Product ist ein graues Pulver, welches in Wasser sowohl, wie in verdünnten alkalischen Carbonaten unlöslich, in verdünnten Aetzalkalien dagegen blauschwarz, in Schwefelalkalien dunkelblaugrau löslich ist. Es ist in Säuren unlöslich. Der Farbstoff färbt Baumwolle im sehr verdünnten Aetznatronbade und im mit Kochsalz versetzten Bade blauschwarz, noch lebhafter blauschwarz im Schwefelnatrium- und Kochsalzbade. Wird die Ausfärbung der oxydirenden

Einwirkung eines Bades von Natriumbichromat und Schwefelsäure ausgesetzt, so wird die erzielte Färbung nicht merklich geändert.

Verfahren zur Herstellung von substantiven Farbstoffen für Baumwolle derselben Vidal-Gesellschaft (D. R. P. Nr. 114 802) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Schwefel einwirken lässt auf ein Gemisch eines der folgenden Metaderivate: Resorcin, m-Amidophenol, m-Phenylendiamin mit einem der folgenden Paraderivate: Hydrochinon, p-Amidophenol oder p-Phenylendiamin, und zwar so, dass wenigstens einer der beiden Bestandtheile aus einem Diamin oder Amidophenol besteht. Man erhitzt im Oelbade auf ungefähr 200° in einem mit einer Rührvorrichtung versehenen Eisengefäss 11 k Hydrochinon, 11 k m-Amidophenol und 3,2 k Schwefel. Man unterbricht die Operation, wenn das Entweichen von Schwefelwasserstoff langsamer wird und die Masse sich verdickt hat. Der Farbstoff stellt einen schwarzen Block mit kupferigem Glanz dar; er ist in Alkalien und Schwefelalkalien löslich und färbt in diesem Zustande Baumwolle direct bläulich schwarz. — Man erhitzt im Oelbade auf ungefähr 200° in einem mit einer Rührvorrichtung versehenen Eisengefäss 11 k Hydrochinon, 11 k m-Phenylendiamin und 3,2 k Schwefel. Man unterbricht die Operation, wenn das Entweichen von Schwefelwasserstoff langsamer wird und die Masse sich verdickt hat. Der Farbstoff bildet eine dunkelschwarze zerbrechliche Masse, welche in Alkalien und Schwefelalkalien löslich ist und Baumwolle direct röthlich schwarz färbt.

Verfahren zur Darstellung eines indigoblauen, die Baumwolle direct färbenden Farbstoffs derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 116 337) besteht darin, dass das durch Erhitzen von salzsaurem p-Amidophenol mit p-Phenylendiamin erhältliche Amidooxydiphenylamin mit Schwefelnatrium und Schwefel bei einer Temperatur von 160 bis 180° während 3 Stunden erhitzt wird. In einem gusseisernen, mit Rührwerk versehenen und mittels eines Oelbades auf 160° erhitzten Gefässe erhitzt man während 3 Stunden 220 k Amidooxydiphenylamin, 64 k Schwefel und 300 k Schwefelnatrium. Sobald die Masse die Temperatur von 160° erreicht, entwickelt sich Schwefelwasserstoff in regelmässiger Weise. Diese Temperatur wird während 3 Stunden eingehalten und alsdann auf 180° erhöht. In diesem Augenblicke hört die Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf, und die von Ammoniak beginnt. Es ist dies das Zeichen, dass der Farbstoff sich zu bilden anfängt. Das Verfahren wird nicht weiter fortgesetzt, und man lässt den Apparat abkühlen. Die dunkle, braunrothe Masse ist ein in Wasser blau lösliches Natriumsalz, welches in diesem Zustande die Baumwolle in schönen Indigotönen färbt. Der durch Säure aus dem Natriumsalz abgeschiedene Farbstoff ist in Wasser unlöslich und löst sich in Schwefelsäure grünblau auf. Das bei der Herstellung des Farbstoffs zur Verwendung gelangende p-Amidooxydiphenylamin wird dadurch hergestellt, dass man im Oelbade in einem mit einer Rührvorrichtung versehenen eisernen Gefässe bei einer Temperatur zwischen

160 und 180° 3 Stunden lang 15 k salzsaures p-Amidophenol und 5,5 k p-Phenylendiamin erhitzt. Ist die Reaction vollendet, so entfernt man mit Wasser die kleine Menge von nicht angegriffenem p-Amidophenol und p-Phenylendiamin, sowie die kleine Menge von etwa gebildetem Dioxydiphenylamin.

Verfahren zur Herstellung von schwarzen, direct färbenden Baumwollfarbstoffen derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 116354) ist dadurch gekennzeichnet, dass man solche Amidooxy- oder Amidoderivate des Benzols, welche mindestens 3 Substituenten enthalten, mit einer wässerigen Lösung von unterschwefligsauren Salzen bei ungefähr 100° behandelt, und die so erhaltenen Producte im Oelbade bis auf 200° mit oder ohne Zusatz eines organischen Lösungsmittels, wie Anilin, Kresol oder Phenol, erhitzt. Zu einer Lösung von 30 k krystallisirtem unterschwefligsaurem Natron in 150 *l* Wasser fügt man 10 k salzsaures Diamidophenol 1.2.4 und erhält das Gemisch 6 Stunden lang in schwachem Sieden, wobei man das verdampfte Wasser durch frisches stetig ersetzt. — Dabei schlägt sich allmählich ein deutlich krystallinisches Product nieder, welches nach Vollendung der Reaction abfiltrirt und gewaschen wird, bis die Waschwässer farblos ablaufen. Unter der Einwirkung der wässerigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron werden die Diamidophenole zunächst in ein Zwischenproduct des endgültigen schwarzen Farbstoffs übergeführt. Der letztere entsteht beim weiteren Erhitzen des Zwischenproductes bez. beim Erhitzen desselben im Beisein eines das Schmelzen erleichternden Zusatzes von Anilin, Kresol, Phenol u. s. w. Das Erhitzen wird bei etwa 200° im Oelbade in einem eisernen Topf vorgenommen. Da der erhaltene Farbstoff schwer schmelzbar ist, so fügt man ihm zweckmässigerweise das gleiche Gewicht an Kresol und Anilin hinzu und erhitzt ihn ungefähr 3 Stunden lang in der beschriebenen Weise. Das Anilin und das Kresol spielen dabei keine chemische, sondern ausschliesslich eine mechanische Rolle als Lösungsmittel und können während des Erhitzens nach und nach abdestillirt werden. Zu diesem Zwecke wird der eiserne Topf, in welchem die Erhitzung vorgenommen wird, mit einem Aufsatz und einem Ableitungsrohr versehen, von welchem die flüchtigen Producte in eine Kühlschlange geleitet werden können, wo sie sich condensiren, um dann aufgesammelt und wieder verwendet zu werden. Man kann die Masse dadurch löslich machen, dass man sie in einer Lösung von Schwefelnatrium auflöst und dann zur Trockne verdampft. Das auf diese Weise löslich gemachte Product kann direct in der Färberei Verwendung finden. In dem angegebenen Beispiel kann das Diamidophenol 1.2.4 durch die Diamidokresole 1.3.4.6 bez. 1.2.3.5 sowie durch das Diamidoresorcin 1.3.4.6 ersetzt werden.

Zur Darstellung eines substantiven schwarzen Farbstoffes bringt man nach H. R. Vidal (D. R. P. Nr. 108496) ein Gemenge von 28 k des im Pat. 104105 (J. 1899, 600) beschriebenen blauen Farbstoffes und 25 k Natronlauge von 33 Proc. in einen eisernen

Kessel, löst auf und erhitzt, bis die Masse breiig geworden. Sobald dies erreicht ist, werden 6 k Schwefel zugesetzt und man erhitzt auf 170°, bis die Schmelze zähe geworden. Alsdann lässt man erkalten und zerkleinert das Product. Dieses färbt Baumwolle in alkalischem (besser noch schwefelalkalischem) salzhaltigem Färbebad schwarz, und zwar wird die schwarze Nüance durch Nachchromiren noch etwas vertieft. Zur Reinigung wird der Farbstoff aus seiner schwefelalkalischen Lösung durch Säure gefällt, filtrirt und tüchtig ausgewaschen.

Verfahren zur Darstellung violettbrauner directer Schwefelfarbstoffe der Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 116 339) ist dadurch gekennzeichnet, dass Oxyalphyldinitranilinsulfosäurederivate (aus Dinitrochlorbenzolsulfosäure 4.6.1.2 bez. 2.6.1.4 und Amidophenolen bez. deren Derivaten) mit Alkalipolysulfiden erhitzt werden. Die zur Darstellung der Farbstoffe benöthigten Ausgangsproducte (die Oxyphenyldinitranilinsulfosäuren) werden dargestellt durch Einwirkung von p-, m- oder o-Amidophenol und deren Substitutionsproducten auf folgende Dinitrochlorbenzolsulfosäuren: 4.6-Dinitro-1.2-chlorbenzolsulfosäure und 2.6-Dinitro-1.4-chlorbenzolsulfosäure, welch letztere im franz. Pat. 287 180 beschrieben worden ist, bez. Gemische dieser beiden Dinitrochlorbenzolsulfosäuren, wie sie durch Sulfiren des technischen Gemisches von o- und p-Chlornitrobenzol und nachherige Einführung einer weiteren Nitrogruppe mittels Salpeterschwefelsäure erhalten werden. Zur Herstellung von 4.6-Dinitro-1.2-chlorbenzolsulfosäure werden in 8 Th. Oleum von 20 Proc. 2 Th. p-Nitrochlorbenzol ohne Kühlung eingetragen. Es findet keine Temperaturerhöhung statt. Man steigert die Temperatur unter Rühren auf 120° und hält die Temperatur, bis sich eine Probe der Sulfirungsmasse in Wasser löst. Bei 25 bis 50° lässt man dazu 2 Th. Salpeterschwefelsäure von 50 Proc. einlaufen, steigert die Temperatur langsam auf 90° und hält auf dieser Temperatur während etwa 4 Stunden, bis eine ausgesalzene Probe sich in Lauge gelb löst, während die Mononitroverbindung farblos bleibt. Nach dem Erkalten trägt man in Eiswasser ein und salzt aus. Aus Wasser krystallisirt die Säure in farblosen glänzenden Nadeln. Die Säure besitzt ein äusserst bewegliches Chloratom, das sich zum Theil schon in der Kälte mit den verschiedensten Radikalen umsetzt; mit Alkali geht die Säure in Dinitrophenolsulfosäure, beim Kochen mit Ammoniak in Dinitranilinsulfosäure über. — Zur Condensation mit Amidophenolen werden z. B. 1 Th. der Säure und 0,25 Th. Acetat mit 7,5 Th. Wasser gelöst; bei 90° setzt man 0,28 Th. m-Amidophenolbase hinzu und erhitzt während kurzer Zeit zum Sieden. Unter Braungelbfärbung tritt Lösung ein; die heisse Lösung wird filtrirt und nach Erkalten ausgesalzen. Das Condensationsproduct krystallisirt in braungelben Nadeln aus. Ebenso leicht condensiren sich o- und p-Amidophenol und deren Substitutionsproducte, wie z. B. o-Amido-p-Nitrophenol u. s. w. — In analoger Weise werden die Condensationsproducte aus der 2.6-Dinitro-1.4-chlorbenzolsulfosäure er-

halten. — Alle diese so erhaltenen Oxyphenyldinitranilinsulfosäurederivate lösen sich in Soda mit tieforange bis braungelber Farbe; die freien Säuren sind durch gute Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. — 10 Th. der nach vorigem Beispiel erhaltenen m-Oxyphenyldinitranilinsulfosäure und 18 Th. Natriumtetrasulfid (Na_2S_4) oder ein Gemisch von 20 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium und 8 Th. Schwefel werden zusammengeschmolzen, indem die Temperatur im Verlaufe von etwa 10 Stunden auf 200° gebracht wird; die vollständig ausgetrocknete Schmelze kann direct verwendet werden oder es wird die Farbstoffsäure durch Säuren aus der gelösten Farbstoffschmelze isolirt und durch Eindampfen mit Schwefelnatrium wieder in wasserlösliche Form übergeführt. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle aus schwefelnatriumhaltigem Kochsalzbade in dunkeln Nüancen violettbraun, in hellen Nüancen säureecht röthlich grau. Die Färbungen sind wasch- und lichtecht. — In analoger Weise werden die anderen Oxyphenyldinitranilinsulfoderivate auf braune Farbstoffe verarbeitet. Die so erhaltenen Schwefelfarbstoffe stellen schwarze Pulver dar, die sich in heissem Wasser unter Zusatz von Schwefelnatrium mit gelbstichig bis violettstichig brauner Nüance lösen. Aus diesen Lösungen fällen verdünnte Säuren, selbst Essigsäure, die Farbstoffsäuren als dunkle unlösliche Niederschläge aus. Concentrirte Schwefelsäure löst die Farbstoffe mit violettbrauner Farbe.

Darstellung substantiver schwarzer Farbstoffe. Die Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis (D.R.P. Nr. 113 893) hat ermittelt, dass auch andere Schwefelverbindungen im Stande sind, aromatische Polyamido- oder Oxyamidocomplexe in Schwefelfarbstoffe umzuwandeln, die den bisher dargestellten substantiven Farbstoffen analog sind. Das Verfahren besteht darin, zunächst den Chlorschwefel des Handels und einfache aromatische Substanzen, wie Anilin oder Phenol, zusammen zu bringen und dann die so erhaltene Verbindung mit zusammengesetzteren aromatischen Polyamido- oder Oxyamidokörpern reagiren zu lassen. — 100 Th. Phenol werden tropfenweise und unter lebhaftem Umrühren zu 200 Th. Chlorschwefel des Handels zugesetzt. Es findet eine heftige Salzsäureentwickelung statt; nachdem die Reaction beendet erscheint, erhitzt man 1 Stunde lang auf 150 bis 160°, worauf man 50 Th. p-Phenylendiamin zusetzt. Man erhält so ein homogenes Gemisch, welches man 2 Stunden lang auf einer Temperatur von 200° erhält. Die erhaltene Masse ist hart und zerbrechlich; sie ist in Wasser und Säuren unlöslich; sie löst sich dagegen in Alkalien und vornehmlich in Schwefelnatrium. Die durch Säure gefällte Lösung gibt eine grünlich blaue Masse, welche durch eine Spur eines Oxydationsmittels in blauschwarz übergeführt wird. — 100 Th. der Masse werden nach und nach in 300 Th. krystallisirtes Schwefelnatrium eingeführt, die in dem Krystallwasser geschmolzen und in ein auf 200° erhitztes Oelbad gebracht sind, so dass die Masse selbst ziemlich rasch auf 150 bis 155° erhitzt wird;

diese Temperatur wird 3 bis 4 Stunden hindurch im offenen Gefäss aufrecht erhalten, worauf die Masse trocken und spröde geworden ist und in dieser Form den Färbern geliefert werden kann. Der so erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz. — In diesem Beispiele kann man das Phenol durch das Kresol des Handels ersetzen. — Oder 100 Th. Phenol werden wie im vorigen Beispiel behandelt, aber die erhaltene Masse wird nach der Reaction des Chlorschwefels mit 5 Th. p-Amidophenol behandelt. Das erhaltene Product hat ein glänzenderes Aussehen als das vorerwähnte, es ist ebenso wie dieses in Wasser und Säuren unlöslich, aber es löst sich leicht in Alkalien und Alkalicarbonaten, sowie in Schwefelnatrium. Das mit Schwefelnatrium behandelte Product wird einige Stunden hindurch auf 150° erhitzt und dann getrocknet, um den Färbern geliefert zu werden. Es färbt Baumwolle in violetteren Tönen als das nach dem 1. Beispiel gewonnene Product. In diesem Beispiel kann man das Phenol durch das Kresol des Handels oder einen beliebigen phenolartigen Körper, und das p-Amidophenol durch eine zusammengesetztere Oxyamidoverbindung ersetzen, wie z. B. durch das p-Oxydiamidodiphenylamin, das durch Reduction des Dinitrooxydiphenylamins von folgender Constitution

$$NO_2\langle\text{C}_6\text{H}_3\rangle - NH - \langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle OH$$
$$\quad NO_2$$

erhalten ist.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, die ungebeizte Baumwolle direct färben, der Société Française de couleurs d'aniline de Pantin (D. R. P. Nr. 114 268) besteht darin, dass man die unter dem Namen Phtaleïne bekannten Stoffe, die durch Condensation des Phtalsäureanhydrids mit Phenolen mit oder ohne Zusatz eines Condensationsmittels erhalten werden können, oder die Halogenderivate dieser Stoffe mit Schwefel und Schwefelalkalien auf hohe Temperatur erhitzt. — Man schmilzt 50 Th. Schwefelnatrium im Krystallwasser und löst darin 10 Th. Schwefel. Alsdann setzt man unter Rühren 5 Th. Phenolphtaleïn zu. Sobald die Masse ganz homogen ist, erhöht man die Temperatur auf 280 bis 300°, ohne mit dem Rühren aufzuhören. Man behält diese Temperatur bei, bis sich das Product in Wasser mit grünlich blauer Farbe löst. Dieses Product bildet in der Kälte eine schwarze Masse, welche zum Färben direct verwendbar ist. Es löst sich in Wasser, Alkalilaugen und Schwefelalkalien mit grünlich blauer Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Zusatz von Säure gefällt. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in schwarzbraunen Tönen. Diese werden kräftiger und schlagen in Schwarz um, wenn man die Ausfärbungen mit Kupferchlorid behandelt. Durch Kaliumbichromat werden die Färbungen schwach verändert.

Gefärbte Schwefelverbindungen der Diphenyl- und Triphenylmethanreihe untersuchte R. Meyer (Ber. deutsch. 1900, 2570).

Darnach lässt sich in den Verbindungen der Fluoresceïngruppe der Sauerstoff des Pyronringes durch Schmelzen mit Alkalisulfid gegen Schwefel austauschen; die Reaction scheint aber an die Anwesenheit von Hydroxylgruppen, bez. an den sauren Charakter der betreffenden Körper gebunden zu sein. Durch Schmelzen mit Phosphorpentasulfid tritt Schwefel an Stelle von Sauerstoff in den Lactonring und die Ketogruppe, während der Pyronsauerstoff unberührt bleibt. Diese Umsetzung erfolgt, im Gegensatze zu der vorigen, gerade an hydroxylfreien Körpern leicht. Der in den Pyronring eingetretene Schwefel ist in demselben ausserordentlich fest gebunden. Dagegen wird der Schwefel des Thiolactonringes und der Thioketogruppe sehr leicht wieder rückwärts durch Sauerstoff substituirt. Hinsichtlich der Fluorescenz ergeben sich keine bestimmten Regelmässigkeiten. Beim Xanthon wird die Fluorescenz durch den Eintritt je eines Schwefelatoms an Stelle von Sauerstoff, sowohl in der Ketogruppe wie im Pyronringe, bedeutend erhöht; sobald aber beide Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt sind, wird sie wieder sehr viel schwächer. Ebenso zerstört der Schwefel die Fluorescenz des Fluorans beim Eintritt in den an der Fluorescenz an sich ganz unbetheiligten Lactonring fast vollständig; beim Fluoresceïn wird sie durch Schwefelung des fluorophoren Pyronringes bedeutend geschwächt, durch Schwefelung der Hydroxylgruppen (bez. der Hydroxyl- und Chinongruppe) vollkommen vernichtet. Die intensive Färbung der besprochenen Thiolactone und Thioketone im Gegensatze zu der Farblosigkeit der schwefelfreien Verbindungen ist ein neuer Beweis für die stark chromophoren Eigenschaften des Schwefels in gewissen Atomverbindungen.

4. **Naphtalin- und Anthracenfarbstoffe.** Einen schwarzen Farbstoff erhält man nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 114 264), wenn man Schwefelwasserstoff bez. Schwefelmetalle oder Schwefelmetalloide auf eine Lösung von $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin in concentrirter Schwefelsäure bei höherer Temperatur einwirken lässt. Es entsteht dabei vorübergehend ein Naphtazarinzwischenproduct, welches bald in den neuen Farbstoff übergeht. Dieser ist zum Drucken von Baumwolle in hervorragender Weise verwendbar, zu welchem Zwecke er zunächst durch Behandlung mit Natriumbisulfit oder Natriumsulfiten löslich gemacht und dann unter Zusatz einer Metallbeize, z. B. Chromacetat, aufgedruckt wird. Die so erzeugten Lacke sind grau bis tiefschwarz und übertreffen diejenigen des Naphtazarins an Schönheit und Echtheit, sowie an Billigkeit, so dass sie in seither unerreichter Weise zum Ersatze von Blauholzfärbungen geeignet sind. — 100 k $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin werden in einem eisernen Kessel mit 1000 bis 2000 k Schwefelsäure 66° B. auf 130° erhitzt. Wenn vollständige Lösung eingetreten ist, wird langsam unter stetigem Rühren ein Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die zuerst gelbe Lösung wird roth, und Proben davon, in Wasser gegossen, scheiden einen blauschwarzen Körper aus, der sich in Natronlauge mit blauer Farbe löst. Man leitet so lange Schwefelwasserstoff ein, bis kein Dinitronaphtalin mehr nach-

zuweisen ist, was in etwa 6 bis 8 Stunden der Fall ist. Man giesst dann in 5 hl Wasser, kocht auf, kühlt ab, filtrirt und wäscht aus. Das so dargestellte Product enthält noch etwas Naphtazarin beigemengt, welches durch Extrahiren mit Alaun entfernt werden kann. Der Farbstoff färbt ungebeizte Wolle violettschwarz an; durch Nachchromiren wird die Färbung tiefschwarz und die Echtheit dieser Färbungen ist in jeder Hinsicht eine hervorragende zu nennen; die erhaltenen Schwarznüancen sind blauer als diejenigen des Naphtazarins. — 100 k $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin werden in 1000 bis 2000 k Schwefelsäure 66° B. aufgelöst und auf 130° erhitzt; alsdann werden langsam 60 k Schwefelantimon zugegeben. Es tritt eine starke Reaction ein, während welcher die zuerst gelbe Lösung roth wird. Die Aufarbeitung geschieht wie im 1. Beispiel angegeben. Wünscht man die Beimengung von Naphtazarin in dem gemäss diesen Beispielen entstehenden Product zu vermeiden, so setzt man die Behandlung mit Schwefelwasserstoff (Schwefelantimon u. s. w.) so lange fort, bis eine genommene Probe, in Wasser gegossen, nur mehr unlöslichen Farbstoff ergibt. Durch diese längere Behandlung mit Schwefelwasserstoff wird das gewonnene Product zum Färben von Wolle weniger geeignet. Der erhaltene Farbstoff, in trockener Form ein dunkles metallglänzendes Pulver, wird zweckmässig in Pastenform verwendet. — 200 k einer 25proc. Paste des in beschriebener Weise dargestellten Farbstoffs werden mit 75 k Natriumbisulfit 38° B. während 4 bis 6 Stunden auf 95° erhitzt. Man stellt dann auf 250 k ein. Die so erhaltene Paste ist vollständig in kochendem Wasser löslich und bildet mit Chromacetat auf Baumwolle gedruckt graue bis schwarze echte Lacke.

Darstellung von substantiven Farbstoffen nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 111 453). In den Pat. 105 349 und 107 731 ist die Darstellung werthvoller orangefarbener Farbstoffe beschrieben, welche dadurch erhalten werden, dass man Benzidin bez. Tolidin mit 1 Mol. einer Amidodisulfosäure (m-Phenylendiamindisulfosäure, β-naphtylamindisulfosäuren) zu einem Zwischenproduct vereinigt und dieses auf 1 Mol. Nitro-m-phenylendiamin bez. Nitro-m-toluylendiamin einwirken lässt. Es hat sich nun gezeigt, dass man zu anderen werthvollen Farbstoffen gelangt, wenn man an Stelle der genannten Zwischenkörper aus Benzidin u. s. w. und den erwähnten Amidosäuren denjenigen verwendet, welcher aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. β_1-Naphtol-β_3-α_4-disulfosäure (G-Säure) (vgl. Pat. 54 084) entsteht und diesen mit 1 Mol. der bezeichneten Nitro-m-diamine combinirt. — Die so entstehenden Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle in satten bordeauxrothen Tönen, welche sich besonders durch hervorragende Lichtechtheit und Säurebeständigkeit neben guter Waschechtheit auszeichnen. Charakteristisch für diese Farbstoffe ist ferner ihre ausserordentliche Ausgiebigkeit und Deckkraft. Dieses Resultat war unerwartet, da durch Combination des hier benutzten Zwischenkörpers mit den gewöhnlichen Bestandtheilen, wie z. B. Phenol oder Resorcin, nur Farbstoffe entstehen, welche wegen ihrer Säureunechtheit oder ihrer un-

schönen Nüance werthlos sind. So wird z. B. die Combination mit Phenol erst durch nachträgliches Alkyliren verwendbar (vgl. Pat. 54 084). Thatsächlich ist aus diesem Grunde das Zwischenproduct Benzidin + 1 Mol. G-Säure (von dem bezeichneten Fall abgesehen) ohne praktische Anwendung zur Darstellung rother Baumwollazofarbstoffe geblieben und liefert z. B. bei Combination mit nicht nitrirtem m-Phenylendiamin einen von vornherein wegen seiner Säureempfindlichkeit, ausserdem aber wegen seiner schmutzig rothvioletten Nüance praktisch nicht verwendbaren Farbstoff. Andererseits ist für vorliegenden Zweck gerade die β-Naphtoldisulfosäure G von besonderer Bedeutung, da alle anderen β-Naphtolsulfosäuren und speciell die nahe verwandte R-Säure, statt ihrer angewendet, ganz werthlose braunviolette Töne liefern. — Schliesslich ist bemerkenswerth, dass die guten Eigenschaften der erhaltenen Farbstoffe nicht allein von der Auswahl der β-Naphtolsulfosäure G als ersten und des Nitro-m-diamins als zweiten Componenten abhängig, sondern überdies an die Anwendung von Benzidin als p-Diamin gebunden sind. Bei Anwendung von anderen ähnlichen p-Diaminen werden trotz Benutzung der beiden genannten Endcomponenten nur ganz unbrauchbare bräunlichrothe oder schmutzig violette Farbstoffe erhalten. — 94 Th. Benzidin werden z. B. in üblicher Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt und nach dem Abkühlen mit Eis und Alkalischmachen mit Soda so lange unter Rühren mit einer concentrirten wässerigen Lösung des Natronsalzes der β-Naphtoldisulfosäure G versetzt, bis die Bildung des roth gefärbten Zwischenkörpers vollendet bez. keine unveränderte Tetrazoverbindung mehr nachweisbar ist. Der mit Kochsalz ausgesalzene und abfiltrirte Zwischenkörper wird nach dem Anrühren mit wenig Wasser unter Rühren in eine etwa 45° warme Lösung von 80 Th. Nitro-m-phenylendiamin in 35 000 Th. Wasser eingegossen. Nach etwa einstündigem Rühren wird allmählich auf etwa 80° aufgewärmt, mit etwas Soda bis zur alkalischen Reaction versetzt und der entstandene Farbstoff ausgesalzen u. s. w. In ganz ähnlicher Weise verfährt man bei Verwendung von Nitro-m-toluylendiamin an Stelle des m-Phenylendiaminderivates. — Die beiden erhaltenen Farbstoffe sind sich in fast allen Eigenschaften ausserordentlich ähnlich; sie bilden braune, schwach grünglänzende Pulver, lösen sich mit bordeauxrother Farbe in Wasser, und auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung werden beide in röthlichbraunen Flocken gefällt. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit bläulichrother Farbe. Die Nitro-m-toluylendiamincombination ist erheblich schwerer löslich, wie die mit Nitro-m-phenylendiamin dargestellte.

Verfahren zur Darstellung von Anthracenfarbstoffen derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 113 934) ist dadurch gekennzeichnet, dass Halogensubstitutionsproducte der Dialphylidoanthrachinone der successiven Behandlung von concentrirter Schwefelsäure + Borsäure gemäss Pat. 79 768 und anhydridhaltiger Schwefelsäure unterworfen werden. — Wenn man 1.5-Dinitroanthrachinon mit Anilin kocht oder mit anderen primären aromatischen Aminen erhitzt, so erhält man (meist

krystallisirende) Anilido- bez. Alphylamidoderivate des Dinitroanthrachinons, die ihrer chemischen Natur nach Dialphylidoanthrachinone sind. Werden diese in geeigneten Lösungsmitteln, z. B. in heissem Schwefelkohlenstoff, mit überschüssigem Halogen behandelt, so erhält man Halogensubstitutionsproducte der besagten Dialphylidoanthrachinone (vgl. Pat. 106 227). Diese letzteren liefern beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und Borsäure sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch beim Erwärmen Farbstoffe, welche durch Behandeln mit anhydridhaltiger Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt werden können. — 100 Th. des Brom-1.5-dianilidoanthrachinons, welches nach Maassgabe des 2. Beispiels des Pat. 106 227 erhalten wird, werden mit 100 Th. entwässerter Borsäure gemischt in 2000 Th. Schwefelsäure von 66° B. eingetragen. Man rührt kalt 24 Stunden; die Schmelze wird prachtvoll violett. Zur Vollendung der Reaction wird alsdann weitere 12 Stunden auf etwa 70 bis 100° erhitzt; dann wird die Schmelze mit 2000 Th. rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. freiem Anhydrid versetzt und weiter auf 130° erhitzt, bis eine Probe genügende Wasserlöslichkeit zeigt. Der Farbstoff wird alsdann auf übliche Weise durch Aussalzen mit Kochsalz ausgefällt und filtrirt. Er stellt eine blaue Paste dar, in trockenem Zustande ein violettblaues Pulver; in Wasser ist er mässig löslich mit blauer Farbe; in Alkohol und Anilin löst er sich mit reinblauer, in Natronlauge mit grünblauer und in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe. Er liefert auf ungebeizter Wolle blaue, auf chromgebeizter Wolle grünblaue Töne. — Wird in obigem Beispiel das Brom-1.5-Dianilidoanthrachinon durch 1. Brom-1.8-dianilidoanthrachinon, 2. Brom-1.5-di-p-toluidoanthrachinon und 3. Chlor-1.5-dianilidoanthrachinon ersetzt, ohne die Reactionsbedingungen sonstwie zu ändern, so erhält man analoge Farbstoffe.

Verfahren zur Darstellung von chromgebeizte Wolle blauviolett bis violettbraun färbenden Nitrodiamidoanthrachinonsulfosäuren derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 108 873) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Diamidoanthrachinonsulfosäuren in schwefelsaurer Lösung mit Salpetersäure behandelt werden. 10 k 1.5-Diamidoanthrachinon werden mit 10 k entwässerter Borsäure gemischt und in 200 k Monohydrat eingetragen. Zu dieser Schmelze werden 200 k Oleum 40 Proc. SO_3 zugefügt, und dann wird die Mischung so lange auf etwa 115° erwärmt, bis eine Probe in Wasser vollständig löslich geworden ist. Nach dem Erkalten der Schmelze wird diese unter guter Kühlung und stetem Umrührem mit 6,5 k wasserfreier Salpeterschwefelsäure von 85 Proc. HNO_3 versetzt, wobei die Temperatur unter + 10° gehalten wird. Nach etwa 12stündigem weiteren Rühren bei gewöhnlicher Temperatur wird die Schmelze in Eiswasser gegossen und das gebildete Nitroproduct mit Chlorkalium oder Kochsalz ausgesalzen, abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Der Farbstoff bildet ein dunkel gefärbtes, in Wasser leicht mit rothvioletter Farbe lösliches Pulver. — In ganz analoger Weise liefern die Sulfosäuren des 1.3- und 1.8-

Diamidoanthrachinons bei der Behandlung mit Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung wasserlösliche Nitroderivate.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 109 261) besteht darin, dass man die im Pat. 106 227 (J. 1899, 533) beschriebenen Halogensubstitutionsproducte der durch Einwirkung von aromatischen Aminen auf Dinitroanthrachinone erhaltenen dialphylirten Diamidoanthrachinone mit primären aromatischen Mono- oder Diaminen oder deren Substitutionsproducten mit oder ohne Zusatz von Condensationsmitteln und von indifferenten Lösungsmitteln erhitzt. 10 k 1.5-Dianilido-(Diphenyl-1.5-diamido)-anthrachinonbromid werden in 100 k Anilin gelöst und unter Umrühren zum Kochen erhitzt. Die rothe Farbe der Schmelze geht langsam in Violett, Blau und schliesslich in Grün über. Nach etwa vierstündigem Kochen ist keine weitere Aenderung der Farbe mehr wahrzunehmen. Man lässt dann die Schmelze erkalten. Der Farbstoff scheidet sich in feinen Kryställchen aus; er wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und stellt dann ein blaues Pulver dar. Aus Pyridin krystallisirt er in feinen indigoähnlichen Nadeln. Die Condensation kann auch unter Zusatz von z. B. 10 k Anilinsalz als Condensationsmittel vorgenommen werden; die Reaction geht alsdann etwas rascher vor sich, ohne dass jedoch der resultirende Farbkörper andere Eigenschaften erhält. Er ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol nur wenig löslich mit blauer Farbe, leichter in Benzol mit grünblauer und in Nitrobenzol mit grüner Farbe. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich blau. Seine Sulfosäuren färben chromgebeizte und ungebeizte Wolle lebhaft grün; die Färbungen sind sehr lichtecht. — Wird im obigen 1. Beispiel das Anilin durch p-Toluidin ersetzt, so erhält man einen Farbstoff von analogen Eigenschaften. Seine Darstellungsweise ist dieselbe, nur muss die erkaltete Schmelze aufgewärmt werden, damit der Farbstoff vom p-Toluidin durch Filtration getrennt werden kann. Er bildet ein grünes, in Wasser unlösliches Pulver; aus Pyridin krystallisirt der Farbstoff ebenfalls in indigoähnlichen Nadeln. Die Lösung in Schwefelsäure ist blau, in Nitrobenzol lebhaft grün, in Benzol blaugrün, in Alkohol ist er wenig löslich mit blaugrüner Farbe. Seine Sulfosäuren liefern ebenfalls lichtgrüne Nüancen von grosser Echtheit. Die Farbstoffe können auch aus ihrer Schmelze durch Säuren abgeschieden werden; dadurch erhält man sie in etwas weniger reiner Form. — Für die Farbstoffcondensation unter Anwendung geeigneter Verdünnungsmittel dient folgendes Beispiel: 10 k Brom-1.5-p-Toluidoanthrachinon werden mit 30 k p-Toluidin gemischt und in 200 k geschmolzenes Naphtalin eingetragen. Die Temperatur wird hierauf bis zum Sieden der Mischung gesteigert, wobei die Farbstoffbildung vor sich geht, was an dem Uebergang der anfangs rothen Farbe der Schmelze in Blau und schliesslich in Grün ersichtlich ist. Die erkaltete und erstarrte Schmelze wird alsdann mit Alkohol extrahirt und der Farbstoff auf diese Weise von überschüssigem p-Toluidin und vom Naphtalin getrennt. Er bildet

ein bläulichgrünes Pulver, ist leicht löslich in Nitrobenzol und Anilin mit grüner Farbe, violettblau löslich in kalter concentrirter Schwefelsäure. — Ebenso wie die Bromderivate der 1.5-Dialphyldiamidoanthrachinone können auch diejenigen der 1.3- und 1.8-Dialphyldiamidoanthrachinone zur Verwendung gelangen. Die Methode der Farbstoffdarstellung ist ganz analog derjenigen, welche durch die angeführten Beispiele für die 1.5-Bromdialphylidoanthrachinone gekennzeichnet ist. — Die Condensation mit Benzidin wird genau in derselben Weise wie mit p-Toluidin unter Anwendung von geschmolzenem Naphtalin als Verdünnungsmittel ausgeführt. — Die Verwendung der Bromderivate von Condensationsproducten aus aromatischen Diaminen mit Dinitroanthrachinonen sei an folgendem Beispiel erläutert: 10 k Brombenzidido-1.5-anthrachinon, dargestellt nach dem Verfahren des Pat. 106 227, werden in 100 k Anilin gelöst und die Mischung so lange zum Kochen erhitzt, bis die eintretende grüne Farbe oder Schmelze keine weitere Aenderung mehr zeigt. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff krystallinisch ab. Er bildet ein dunkles krystallinisches Pulver, das in Nitrobenzol und in Anilin mit grüner Farbe löslich ist. — Ganz analog wie die Bromderivate verhalten sich die Chlorsubstitutionsproducte der Dialphylidoanthrachinone, und die Farbstoffdarstellung ist genau dieselbe wie vorbeschrieben, so dass in den angeführten Beispielen einfach die entsprechenden Chlorderivate an Stelle der Bromderivate gesetzt werden können. Die so erhaltenen Farbstoffe sind den aus den Bromderivaten erhaltenen durchaus ähnlich. Die nach dem vorliegenden Verfahren dargestellten Farbstoffe sind sämmtliche dunkle, oft krystallinische grünliche Pulver, in Alkohol schwer, in Benzol, Nitrobenzol und Anilin leichter löslich mit blaugrüner bis grüner Farbe. Sie sind direct in Folge ihrer Wasserunlöslichkeit zum Färben nicht verwendbar, dagegen färben ihre Sulfosäuren ungebeizte und chromgebeizte Wolle in grünen Tönen an.

Zur Darstellung eines blauen Farbstoffes der Naphtalinreihe erwärmt dieselbe Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 108415) den gemäss Pat. 106 029 dargestellten, leicht in Wasser löslichen blauen Farbstoff in wässeriger Lösung mit den Salzen des Anilins. 10 k Farbstoff des Pat. 106 029 werden in 500 *l* kochendem Wasser aufgelöst und der Lösung 20 k salzsaures Anilin zugesetzt. Nun wird 2 Stunden gekocht, wobei die zuerst schöne blaue Lösung in violettroth übergeht. Es wird nun abgekühlt. Der neue Farbstoff krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen metallglänzenden Nadeln. Der Farbstoff färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade blau an. Die Färbungen sind gut lichtecht. Die blauen Farbstoffe, die man durch Kochen des Farbstoffes des Pat. 106 029 mit salzsaurem o- oder p-Toluidin u. s. w. erhält, haben mit dem oben beschriebenen die grösste Aehnlichkeit.

Verfahren zur Darstellung eines grünen Farbstoffes der Naphtalinreihe derselben Bad. Fabrik (D.R.P.Nr. 108414) besteht darin, dass man den gemäss dem Verfahren des Pat. 106 029 dargestellten, leicht in Wasser löslichen blauen Farbstoff mit Anilin

allein oder in Mischung mit dessen Salzen erhitzt. Die Ueberführung der Verbindung in die Sulfosäure geschieht durch Behandlung mit sulfirenden Mitteln. 10 k Farbstoff des Pat. 106 029 werden mit 100 k Anilin und 40 k salzsaurem Anilin eine Stunde gekocht, Die Farbe der Schmelze, die zuerst blau war, geht in grün über. Man giesst nun in 20 hl Wasser, setzt 500 k Salzsäure zu und filtrirt. Der Farbstoff färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade echt grün an. — Zur Ueberführung in seine Sulfosäure werden 10 k Farbstoff in 200 k Schwefelsäure 66° B. eingelassen und die Schmelze 24 Stunden bei 30 bis 40° gerührt. Man giesst nun in 10 hl Wasser und fällt mit Kochsalz aus. Die Sulfosäuren der mit anderen aromatischen Aminen dargestellten grünen Farbstoffe sind der beschriebenen ähnlich, jedoch von geringerem Werth.

Verfahren zur Darstellung des bei der Naphtazarindarstellung aus $\alpha_1 \alpha_3$-Dinitronaphtalin entstehenden Zwischenproducts derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 108 551) besteht darin, dass man auf die in dem Pat. 101 371 beschriebene Leukoverbindung zuerst in alkalischer Lösung ein Oxydationsmittel, z. B. Luft, einwirken lässt, und das so erhaltene Salz mit einer organischen Säure, z. B. Eisessig, behandelt. 100 k der genannten Leukoverbindung werden in 20 hl Wasser suspendirt und mit 140 k Natronlauge 30° B. gelöst, worauf unter Eiskühlung Luft in die Lösung eingeleitet wird. Die zuerst olivgelbe Lösung scheidet rasch in Berührung mit Luft das in blauen Nadeln krystallisirende Natronsalz des Zwischenproducts aus. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich und kann durch Filtriren der Reactionsmasse in reiner Form erhalten werden. Nun werden 20 k des Natriumsalzes mit 200 k Essigsäure oder Eisessig 1 Stunde gekocht und die blaue Lösung filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt das Naphtazarinzwischenproduct in langen metallglänzenden Nadeln aus, die filtrirt und getrocknet werden. Dieses Zwischenproduct färbt Wolle nur schlecht an, dagegen liefert die Bisulfitverbindung dieser Verbindung auf gebeizter oder ungebeizter Wolle, die später nachgechromt wird, tiefgrünschwarze Färbungen von grosser Echtheit. Das nach obigem Verfahren erhaltene Zwischenproduct ist sehr reactionsfähig und kann zur Darstellung anderer Farbstoffe dienen.

Verfahren zur Darstellung des bei der Darstellung von Naphtazarin aus $\alpha_1 \alpha_3$-Dinitronaphtalin auftretenden Zwischenproducts derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 108 552) besteht darin, dass man das in dem D. R. P. 101 372 beschriebene Oxydationsproduct mit einer organischen Säure, z. B. Eisessig, behandelt. 20 k des besprochenen Oxydationsproductes werden mit 200 k Eisessig so lange gekocht, bis eine Probe der sich ausscheidenden Krystalle sich in Schwefelsäure von 66° B. mit brauner Farbe auflöst. Man filtrirt dann und lässt auskrystallisiren. Das so erhaltene Zwischenproduct besitzt genau dieselben Eigenschaften wie das aus der Leukoverbindung gemäss dem Verfahren des Pat. 108 551 (s. oben) dargestellte.

Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinonen, insbesondere aus 1.5-Dinitroanthrachinon, bez. aus deren partiellen Reductionsproducten derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 109 613) besteht darin, dass man diese Verbindungen mit rauchender Schwefelsäure von etwa 30 bis 40 Proc. SO_3-Gehalt 2 bis $2^1/_2$ Stunden auf 120 bis 130° erhitzt in Gegenwart von Borsäure, gemäss Pat. 79 768, und einem geeigneten Reductionsmittel, z. B. Schwefel. — 10 k 1.5-Dinitroanthrachinon, 10 k krystallisirte Borsäure, 2 k Schwefel, 100 bis 200 k rauchende Schwefelsäure von 30 bis 40 Proc. SO_3-Gehalt werden 2 bis $2^1/_2$ Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Die Schmelze wird mit 20 bis 30 hk Wasser verdünnt; dann wird filtrirt und neutral gewaschen. Der erhaltene Farbstoff ist in kaltem Wasser wenig löslich, leicht löslich in heissem. Von dem Farbstoff des Pat. 67 102 bez. 76 262 unterscheidet er sich wesentlich durch seine grössere Wasserlöslichkeit, die seine Anwendbarkeit in der Einbad-Stückfärberei zulässt; durch seine gute Walkechtheit unterscheidet er sich von den unlöslichen Farbstoffen, welche intermediär bei den Reactionen der Pat. 87 729 und 76 262 vor der Wasserlöslichkeit auftreten und wegen ihrer auffallenden Seifenunechtheit nicht isolirt und verwendet werden. — Die der 1.5-Verbindung isomeren Dinitroanthrachinone liefern nach beschriebener Reaction ebenfalls blaue Farbstoffe, welche jedoch nicht so rein färben wie die aus 1.5-Dinitroanthrachinon erhaltenen. — An Stelle der Dinitroanthrachinone können auch ihre partiellen Reductionsproducte verwendet werden, deren Darstellung im Pat. 76 262 beschrieben worden ist.

Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 113 011). Durch Nitriren von Anthrachinonmonosulfosäure in Salpeterschwefelsäure entstehen zwei isomere Mononitroanthrachinonmonosulfosäuren, welche sich u. a. durch ihre Löslichkeit unterscheiden. Die schwer lösliche wurde mit α, die leicht lösliche mit β bezeichnet (Ber. deutsch. 15, 1514). Es wurde nun gefunden, dass diese beiden Mononitroanthrachinonsulfosäuren befähigt sind, beim Erhitzen mit aromatischen Aminen unter Bildung von Farbstoffsulfosäuren zu reagiren. Aller Wahrscheinlichkeit nach tritt an Stelle der Nitrogruppe der betreffende Alphylaminrest, so dass die neuen Farbstoffe als Monoalphylmonoamidoanthrachinonmonosulfosäuren aufzufassen wären. Sie färben sowohl chromgebeizte als ungebeizte Wolle in rothen, violetten und braunen Tönen. Ihre Darstellung geschieht im Allgemeinen durch Erhitzen der betreffenden Nitrosulfosäure mit dem aromatischen Amin auf den Siedepunkt des letzteren; die Farbstoffbildung gibt sich durch die Färbung der Schmelze zu erkennen. Als Beispiel wird im Folgenden die Bildung des Farbstoffs aus β-Nitroanthrachinonmonosulfosäure und p-Toluidin beschrieben. 10 k β-Nitrosulfosäure werden in einem Rührkessel in 100 k geschmolzenes p-Toluidin eingetragen und diese Mischung so lange zum Sieden erhitzt, bis die kirschroth gewordene Schmelze keine Intensitätszunahme mehr zeigt. Die

Schmelze wird alsdann bei etwa 80° mit 150 *l* Alkohol versetzt und erkalten gelassen. Der ausgeschiedene Niederschlag, ein Gemenge von Farbstoff mit unveränderter Nitrosulfosäure, wird abfiltrirt. Aus dem alkoholischen Filtrat wird der reine Farbstoff durch Zusatz des doppelten Volumens Aether als braunviolettes krystallinisches Pulver abgeschieden. Durch Decantiren und Filtriren wird er von der Mutterlauge getrennt. Der neue Farbstoff färbt chromgebeizte und ungebeizte Wolle in blaustichig bordeauxrothen Tönen an. — Die Darstellung des Farbstoffs aus der α-Nitroanthrachinonmonosulfosäure geschieht in ganz analoger Weise; der Farbstoff zeigt ähnliche Eigenschaften wie das aus der β-Nitroanthrachinonmonosulfosäure erhaltene Product. Die Färbungen auf chromgebeizter und ungebeizter Wolle sind bordeauxroth. — An Stelle von p-Toluidin können auch andere aromatische Amine verwendet werden, und die Isolirung der Farbstoffe aus den Schmelzen kann auch in anderer, als der oben angegebenen Weise erfolgen; ebenso kann die Condensation unter Anwendung eines Verdünnungsmittels, wie z. B. Naphtalin, vorgenommen werden.

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Anthracenfarbstoffe derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 116 546) besteht darin, dass man die in der Patentschrift 109 261 beschriebenen Condensationsproducte aus halogensubstituirten Dialphyldiamidoanthrachinonen und primären aromatischen Aminen mit sulfirenden Mitteln behandelt. 10 k des nach Beispiel 1 der Patentschrift 109 261 erhaltenen Condensationsproductes aus Anilin und Bromdiphenyldiamidoanthrachinon werden in 100 k Schwefelsäuremonohydrat eingetragen und die Mischung unter zeitweiligem Umrühren bei einer Temperatur von etwa 40° so lange gehalten, bis eine Probe in Wasser vollständig löslich ist. Die Schmelze wird in Wasser gegossen und durch Kochsalz oder Chlorkalium der Farbstoff gefällt. Er ist in heissem Wasser leicht löslich mit grüner Farbe, welche durch Zusatz von Alkali kaum geändert wird. In trockenem Zustand bildet der Farbstoff ein graugrünes Pulver, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit bläulichgrüner Farbe löst. Auf chromgebeizter Wolle werden reine grüne Töne erhalten. — 10 k des nach Beispiel 2 der Patentschrift 109 261 erhaltenen Condensationsproductes aus p-Toluidin und Bromdiphenyldiamidoanthrachinon, gemischt mit 10 k Borsäure, werden in 100 k Oleum von 5 Proc. Anhydridgehalt eingetragen und die Mischung bis zur Wasserlöslichkeit auf 100° erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschieht wie in Beispiel 1. Der Farbstoff bildet ein graugrünes Pulver, löst sich in Wasser mit grüner, in Schwefelsäure mit grünblauer Farbe. Chromgebeizte Wolle färbt er lebhaft grün. Die so dargestellten Farbstoffe zeigen folgende charakteristischen Merkmale: sie bilden in trockenem Zustande grünliche Pulver, welche in heissem Wasser leicht mit grüner Farbe löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich meist mit blauer bis blaugrüner Farbe. Sie liefern auf chromgebeizter sowohl als auch auf ungebeizter Wolle lebhaft gelbgrüne bis blaugrüne Nüancen von grosser Licht- und Walkechtheit.

Zur Darstellung von basischen Farbstoffen der Phtaleïnreihe condensiren Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 108419) die Dialkylamidooxybenzoylbenzoësäuren mit Resorcin in geeigneten condensirenden Lösungsmitteln und esterificiren das Condensationsproduct. Es werden z. B. 28 k Dimethylamidooxybenzoylbenzoësäure nebst 14 k Resorcin in 180 Schwefelsäuremonohydrat und 180 k Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe in warmem Wasser an Farbintensität nicht mehr zunimmt. Alsdann giesst man in 10 hl Wasser und kocht längere Zeit. Nach dem Abkühlen filtrirt man die ausgeschiedenen Krystalle und wäscht mit Wasser nach. Durch Lösen in Alkali, Fällen und Umlösen aus verdünntem Alkohol kann man dieselben rein erhalten. Das auf diese Weise erhältliche Chlorhydrat des Dimethylrhodols bildet schöne derbe Krystalle, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. In Alkohol lösen sie sich mit gelbrother Farbe. Auf Zusatz von Ammoniak tritt prächtige grüne Fluorescenz ein. Mit Alkalien bildet die Base wasserlöslicher Salze. — Durch esterificirende Mittel wird das Rhodol in Ester übergeführt. Zu diesem Zweck werden z. B. 30 k des salzsauren Salzes in 80 k Alkohol und 45 k concentrirter Schwefelsäure mehrere Stunden gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Man giesst in Wasser, fällt die Base und führt sie in das salzsaure Salz über. Durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser erhält man es rein. Der Ester unterscheidet sich vom Rhodol durch die Leichtlöslichkeit seines Chlorhydrates in Wasser und durch die Unfähigkeit, mit Alkalien wasserlösliche Salze zu bilden. Die Base des Esters ist in Alkohol und Aether löslich, in kaltem Wasser löst sie sich wenig. Ihre alkoholischen alkalischen Lösungen fluoresciren schön gelblichgrün. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit gelber Farbe auf. Aus verdünntem Alkohol kann man sie in Form von derben Krystalltafeln erhalten.

Zur Darstellung von rothen, basischen Farbstoffen der Phtaleïnreihe behandeln Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 109883) die durch Condensation von Dialkylamidooxybenzoylbenzoësäure und o-Amido-p-Kresol und nachheriges Esterificiren erhaltenen Farbstoffe in geeigneten Lösungsmitteln mit Formaldehyd. Eine Lösung von 30 k des veresterten Condensationsproductes aus Dimethylamidooxybenzoylbenzoësäure und o-Amido-p-Kresol in 200 k Schwefelsäure versetzt man mit einer Mischung von 2,5 k 40proc. Formaldehyd und 30 k Schwefelsäure. Die alsbald eintretende Reaction gibt sich durch Temperaturzunahme der Lösung zu erkennen. Zur Vollendung der Reaction überlässt man die Masse während 12 Stunden sich selbst und giesst alsdann auf Eis. Das schwefelsaure Salz des Condensationsproductes fällt nahezu vollständig als dunkelrothbrauner körniger Niederschlag aus. — Zur Ueberführung des schwefelsauren Salzes in das Chlorhydrat löst man es in 100 k Alkohol und 130 k Wasser und versetzt die heisse Lösung mit 60 k Salzsäure 20° B. Wenn die Masse erkaltet ist, wird Wasser eingerührt, wobei das Chlorhydrat nahezu vollständig als dunkelrother Niederschlag ausgeschieden wird. Nach dem Abfiltriren und Trocknen

erhält man den neuen Farbstoff als rothbraunes, in heissem Wasser und Alkohol lösliches Pulver. Tannirte Baumwolle wird in feurig rothen, jedoch blaueren Tönen angefärbt als von dem Ausgangsproduct.

Säurefarbstoffe der Diphenylnaphtylmethanreihe. Nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P.Nr. 111 506) wurde gefunden, dass nicht nur, wie im Hauptpat. (108 129; J. 1899, 630) gezeigt ist, die Polysulfosäuren der Tetraalkyldiamidodiphenylnaphtylmethane werthvolle Säurefarbstoffe bei der Oxydation liefern, dass vielmehr auch die im Naphtalinkern halogenirten Derivate dieser Leukobasen ganz ähnliche Farbstoffe ergeben. — Zur Darstellung der Farbstoffe werden die Tetraalkyldiamidodiphenylchlornaphtylmethane, erhalten aus Tetraalkyldiamidobenzhydrol durch Condensation mit α- oder β-Chlornaphtalin, sowie die Monosulfosäuren dieser Methane, erhalten aus Tetraalkyldiamidobenzhydrol durch Condensation mit Chlornaphtalinmonosulfosäuren oder durch gelindes Sulfuriren der entsprechenden Leukobasen, zur Ueberführung in die Polysulfosäuren in 6 Th. rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. SO_3 gelöst und diese Lösung 12 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Die Reactionsmasse wird in bekannter Weise auf Kalksalz verarbeitet. — Condensation und Sulfurirung lassen sich auch zu einem einzigen Verfahren vereinigen. Man löst moleculare Gewichtstheile von Tetramethyl- (-äthyl-) diamidobenzhydrol und von α- (β-) Chlornaphtalin bez. von einer Chlornaphtalinmonosulfosäure unter Eiskühlung in der 6fachen Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. SO_3 auf, lässt die entstandene Lösung einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erwärmt dann 12 Stunden auf dem Wasserbade. Die Reactionsmasse wird auf Kalksalz verarbeitet. Die Oxydation der nach einer im Vorstehenden angegebenen Arbeitsweisen resultirenden Leukosulfosäure geschieht nach den Angaben des Hauptpatentes. — 5 k Leukokalksalz werden mit 150 *l* Wasser gelöst und unter guter Rührung zu dieser Lösung die berechnete Menge Schwefelsäure und Bleisuperoxyd gegeben. Von dem schwefelsauren Blei wird abfiltrirt und die Farbstofflösung zur Trockne verdampft oder der Farbstoff mit Kochsalz gefällt. Die neuen Farbstoffe bilden kupferfarbene metallisch glänzende Pulver, lösen sich in Wasser mit grüner Farbe, färben Wolle in saurem Bade grün und die Färbungen verhalten sich günstig beim Waschen und gegen den Einfluss von Luft und Licht.

Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe der Diphenylnaphtylmethanreihe derselben Farbwerke (D.R.P. Nr. 110 086) besteht darin, dass man die Leukodisulfosäuren, welche durch Condensation von Naphtalindisulfosäuren mit Tetraalkyldiamidobenzhydrol entstehen, zu Farbstoffen oxydirt. 27,0 k Tetramethyldiamidobenzhydrol und 39,0 k Natriumsalz der Naphtalindisulfosäure 2.7 von 85 Proc. werden gut gemischt und die Mischung in 200 k Monohydrat unter gutem Rühren eingetragen. Die entstandene dickflüssige Masse wird dann im kochenden Wasserbade erwärmt, bis eine

Probe in verdünntem Ammoniak klar löslich, also bis alles Hydrol verschwunden ist. Dies ist nach 5 bis 6 Stunden der Fall. Die Reactionsmasse wird in Wasser gegossen und in bekannter Weise auf Kalk- oder Natronsalz verarbeitet. Zur dann erfolgenden Oxydation nimmt man eine Lösung von 5,0 k des so erhaltenen Leukosalzes in etwa 40 *l* Wasser, versetzt die wässerige Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure und gibt diese Flüssigkeit unter gutem Rühren zu 2,04 k Bleisuperoxyd, welches in Wasser aufgeschlemmt ist. Von dem Bleisulfat wird abfiltrirt und die Farbstofflösung zur Trockne verdampft. Der Farbstoff bildet ein kupferfarbenes, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver. Er färbt Wolle in saurem Bade sehr gleichmässig, wasch- und lichtecht grün. — In ganz gleicher Weise wird bei Herstellung der anderen Farbstoffe aus Tetraalkyldiamidobenzhydrolen und Naphtalindisulfosäure verfahren, indem man an Stelle des in diesem Beispiel angeführten Tetramethyldiamidobenzhydrols die äquivalente Menge von Tetraäthyldiamidobenzhydrol anwendet und an Stelle der beispielsweise angeführten 2.7-Säure andere Naphtalindisulfosäuren wie die Naphtalindisulfosäure 1.3, 1.5, 1.6, 2.6 benutzt. Die neuen Farbstoffe sind in ihren Eigenschaften nicht viel unter einander verschieden. Sie färben gelbgrün bis blaugrün, die Aethylverbindungen gelber als die entsprechenden Methylverbindungen. Alle Farbstoffe sind durch ihr Egalisirungsvermögen sowie durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien und den Einfluss des Lichtes ausgezeichnet.

Herstellung von Auraminen derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 108 346). Im Pat. 99 542 ist ein Verfahren beschrieben, Nitrobenzylaniline und Homologe in Amidobenzylidenaniline und Homologe überzuführen. Eine ganz analoge Reaction tritt ein, wenn man die in der CH_2-Gruppe substituirten Amidobenzylanilinderivate des Pat. 106 497, soweit sie sich von Nitrobenzaldehyden ableiten, der Reduction mit Schwefelalkali unterwirft. Die so erhaltenen Körper werden wegen ihrer nahen Beziehung zum Auramin Auramine genannt. Die Analogie beider Reactionen sei durch folgende Gleichungen anschaulich gemacht:

$$2NO_2-C_6H_4-CH_2-NH-C_6H_5 + Na_2S = 2NH_2-C_6H_4-CH{=}N-C_6H_5 + Na_2SO_4$$

Nitrobenzylanilin — Amidobenzylidenanilin

$$2NO_2-C_6H_4-CH(C_6H_4NH_2)-NH-C_6H_5 + Na_2S = 2NH_2-C_6H_4-C(C_6H_4NH_2){=}N-C_6H_5 + Na_2SO_4$$

Base aus p-Nitrobenzaldehyd und Anilin — Auramin

Statt Schwefelalkali wird zweckmässig eine Lösung von Schwefel in Schwefelalkali oder Alkali benutzt. 32 Th. gepulverte Base aus

p-Nitrobenzaldehyd und Anilin werden in 100 Th. Alkohol suspendirt, eine Lösung von 24 Th. Natriumsulfid (bez. der äquivalenten Menge eines anderen Schwefelalkalis oder Schwefelerdalkalis) und 6,4 Th. Schwefel in 25 Th. Wasser zugegeben und unter Umrühren erwärmt. Unter intensiver Rothgelbfärbung geht bald alles in Lösung und die Flüssigkeit geräth in lebhaftes Sieden. Nach achtstündigem Erwärmen wird der Alkohol abdestillirt und das rückständige rothgelbe Oel zur Entfernung der anorganischen Salze mehrere Male mit Wasser gewaschen. Das so erhaltene Auramin stellt ein rothgelbes zähes Oel dar, das bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren mit intensiv röthlichgelber Farbe. Ein Ueberschuss von Säure entfärbt die Lösung schnell, namentlich in der Wärme. Wird die entfärbte Lösung alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt, so geht Anilin über und als Rückstand bleibt ein in Aether und Alkohol schwer löslicher Körper vom Schmelzp. 236°, der sich als identisch mit dem bekannten p-Diamidobenzophenon erwies (Ber. deutsch. 19, 110). — Von dem phenylirten Auramin des Pat. 29 060 unterscheidet sich das in obigem Beispiel beschriebene Auramin dadurch, dass die Amidogruppen nicht alkylirt sind. Die darstellbaren Auramine haben als Farbstoffe keinen Werth; sie sind lediglich Zwischenproducte bei der Darstellung von Diamidobenzophenon und Homologen, da sie wie alle Auramine mit Säuren die bekannte Spaltung in Keton und Amin erleiden.

Verfahren zur Darstellung neuer rhodaminähnlicher Farbstoffe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 115 991) besteht darin, dass man Dialkyl-m-amidooxybenzoylbenzoësäuren mit einwerthigen Phenolen, deren o-Stellung unbesetzt ist, condensirt und die entstandenen alkaliunlöslichen Condensationsproducte in die Ester überführt. 75 Th. Diäthyl-m-amidooxybenzoylbenzoësäure, 45 Th. β-Naphtol, 1000 Th. 50proc. Schwefelsäure werden etwa 4 Stunden im Oelbad am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abgiessen der Schwefelsäure wird das Reactionsproduct mit überschüssiger 10proc. Natronlauge erwärmt, wobei das neue Condensationsproduct als farbloses Pulver ungelöst bleibt. Das Product ist in heisser Salzsäure mit intensiv bläulich rother Farbe löslich; beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser fällt das schwer lösliche Salz in harziger Form aus; Soda oder Alkalihydratlösung bewirken sofortige Fällung der farblosen Farbbase. Die Esterificirung kann mit Halogenalkyl, Dialkylsulfat oder mit Alkohol und einer Mineralsäure bewirkt werden. — 100 Th. Farbbase, 800 Th. Alkohol werden mit Salzsäuregas gesättigt und sodann noch eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt das salzsaure Salz des Esters als harzige Masse zurück. Nach dem Lösen in Wasser wird filtrirt und ausgesalzen. Das salzsaure Salz des Esters ist in Wasser ziemlich leicht löslich; Sodalösung bewirkt in der Kälte keine Fällung, erst nach längerer Zeit findet Verseifung unter Abscheidung der Farbbase statt. Die bläulich rothen Färbungen auf tannirtem Kattun sind seifecht. — Der Rhodinester aus α-Naphtol wird

genau in der vorbeschriebenen Weise erhalten. Er gleicht der β-Naphtolverbindung in allen Stücken. Auch die Färbungen sind sehr ähnlich.

Darstellung von Farbstoffen aus Phtalsäurerhodaminen und aromatischen Basen derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 116416). Bei dem im Pat. 75500 beschriebenen Verfahren zur Ueberführung von Rhodaminen in leichter lösliche, waschechtere Farbstoffe durch Behandeln mit aromatischen secundären oder tertiären Basen bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid zeigte sich vor Allem bei Verwendung des Diäthylrhodamins der Uebelstand, dass sich das Reactionsproduct beim Lösen mit verdünnter Salzsäure zum Theil als harzige Masse abschied. Hierdurch wurde nicht nur mechanisch das Aufarbeiten sehr erschwert, sondern auch die Ausbeute beeinträchtigt. Es wurde nunmehr die wichtige Beobachtung gemacht, dass sich genannte Uebelstände dadurch beseitigen lassen, dass man die Reaction bei Zusatz von wasserfreien Halogenverbindungen des Aluminiums oder Eisens ausführt, insbesondere von Aluminiumchlorid. Es werden z. B. 10 k salzsaures Diäthylrhodamin in 40 k Monomethylanilin gelöst und bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur 2 k Phosphoroxychlorid langsam zugefügt und darauf 2 k gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid zugegeben. Man erwärmt dann langsam auf 40° und rührt 4 bis 6 Stunden bei dieser Temperatur. Die dickflüssige Masse wird darauf in verdünnte Salzsäure (etwa 30 k Salzsäure von 20° B.) eingegossen und die Lösung auf 50° erwärmt. Die Masse vertheilt sich leicht und vollständig schon nach kurzer Zeit ohne Bildung schwer löslicher Harzmassen. Nach erfolgtem Lösen des überschüssigen Methylanilins salzt man den gelösten Farbstoff (ein Theil scheidet sich meist in Krystallen ab) aus und filtrirt die salzsaure Methylanilinlösung behufs Wiedergewinnung ab. Der Farbstoff wird noch einmal mit heissem Wasser gelöst, wobei meist etwas unverändertes Diäthylrhodamin als Base ungelöst bleibt, und aus der filtrirten Lösung durch Salz gefällt. — Der so erhaltene Farbstoff zeigt die für die analogen Derivate bereits im Pat. 75500 angegebenen Eigenschaften. Er löst sich leicht in Wasser; die Lösung kann mit Natriumacetat, ohne dass eine Fällung eintritt, gekocht werden; bei längerem Erhitzen zersetzen ihn die Alkalicarbonate, Aetzalkalien, schon in gelinder Wärme in seine Componenten, Methylanilin und Diäthylrhodaminbase; er färbt blauer und wesentlich waschechter, als das als Ausgangsmaterial benutzte Diäthylrhodamin. — Statt des im Beispiel genannten Diäthylrhodamins können ohne weitere Aenderung des Verfahrens andere Rhodamine, statt des Methylanilins andere secundäre oder tertiäre aromatische Basen, z. B. Monoäthylanilin, Dimethyl- und Diäthylanilin, Monoäthyl-o-toluidin u. s. w., angewendet werden. Ferner lassen sich statt Aluminiumchlorid seine bekannten Ersatzmittel, Jod- oder Bromaluminium oder Eisentrihalogene, verwenden.

Die Ueberführung der Rhodole in seifechte Farbstoffe. Nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 116057) sind die Rhodole vom Typus:

N O (OH) C COOH

ihrer Seifunechtheit wegen als Farbstoffe nicht verwendbar. Auch die im Pat. 96108 und 108419 beschriebenen, durch Esterificirung an der Carboxylgruppe hergestellten Rhodolcarboxylester sind seifunecht. Es wurde gefunden, dass dieser Mangel an Seifechtheit lediglich auf die freie Hydroxylgruppe zurückzuführen ist, und dass die nach Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch eine Alkylgruppe (Methyl, Aethyl, Benzyl u. s. w.) erhaltenen Farbstoffe vom Typus:

N O (OR') C COOR

auf tannirtem Kattun vollkommen seifechte Färbungen liefern. Stoffe dieser Art erhält man durch alkalische bez. neutrale Alkylirung der Rhodole oder Rhodolcarboxylester; selbstverständlich können sie auch durch Esterificirung der bisher unbekannten Rhodolhydroxyläther:

N O (OR') C COO

erhalten werden, welch letztere als Zwischenproducte bei der alkalischen Alkylirung der Rhodole oder als Spaltungsproducte beim Verseifen der Rhodolhydroxyläthercarboxylester mit Alkali entstehen. Diese neuen Rhodolfarbstoffe unterscheiden sich ausser durch Seifechtheit der damit erzeugten Färbungen auch noch dadurch von den Carboxylestern des Pat. 108419, dass sie durch Sodalösung nicht mehr fällbar sind und dass sie bei der Verseifung mit Alkalihydrat nicht wie die Rhodolcarboxylester alkalilösliches Rhodol, sondern vielmehr an der Hydroxylgruppe

alkylirte Rhodole liefern, die sich wohl in Säuren, nicht aber in Alkalien lösen und in ihrem Verhalten den Rhodaminen gleichen. — Am vortheilhaftesten als Alkylirungsmittel erweisen sich die Dialkylsulfate, doch können, wenn auch sehr viel weniger vortheilhaft, Halogenalkyle Verwendung finden. Je nachdem man von den Rhodolen oder von den Rhodolcarboxylestern oder endlich von den Hydroxyläthern ausgeht, lassen sich auf diese Weise Rhodolätherester mit gleichen oder verschiedenen Alkylgruppen herstellen. — Zur Darstellung von (Resorcin)-Diäthylrhodolmethyläthermethylester wird z. B. ein inniges Gemenge von 120 Th. salzsaurem Diäthylrhodol und 120 Th. calcinirter Soda mit 190 Th. Dimethylsulfat versetzt. Während des Umrührens erwärmt sich die Masse von selbst auf etwa 85⁰ und wird zähflüssig und schliesslich hart. Man lässt noch längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erwärmt noch $^1/_2$ Stunde auf 90⁰ und rührt die gepulverte Schmelze mit Salzsäure an, verdünnt mit Wasser bis zur vollkommenen Lösung und salzt aus, wobei der Farbstoff als dickflüssiges, rothgelbes Oel gefällt wird, das allmählich zu krystallinischen Krusten erstarrt. Der Diäthylrhodolmethyläthermethylester färbt tannirten Kattun in seifechten feurigen, gelbrothen Tönen an. Der Farbstoff ist ungemein leicht löslich in Wasser und selbst in nicht zu concentrirter Kochsalzlösung ist er leicht löslich. Beim Kochen mit Soda oder beim Versetzen der Lösung mit Natronlauge findet Verseifung statt, wobei sich der Diäthylrhodolhydroxylmethyläther ausscheidet. Letzterer stellt ein alkaliunlösliches, fast farbloses Pulver dar, welches in Wasser nur sehr wenig, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich ist. Mit Mineralsäuren bildet der Diäthylrhodolmethyläther sehr leicht lösliche Salze; die Lösung dieser Salze ist intensiv gelbroth; die damit auf tannirtem Kattun erzeugten Färbungen besitzen dieselbe Nüance wie die mit dem Methyläthermethylester erzeugten Färbungen; ein Unterschied besteht nur in der Seifechtheit; diese ist beim Rhodolmethyläther bedeutend geringer als beim Rhodolmethyläthermethylester, aber immer noch beträchtlich grösser als beim Rhodolmethylester des Pat. 108419. — Oder es wird ein inniges Gemenge von 41 Th. salzsaurem Diäthylrhodolcarboxylester nach Pat. 108419 und 20 Th. calcinirter Soda mit 30 Th. Dimethylsulfat versetzt und genau wie oben behandelt. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff ist identisch mit dem oben beschriebenen. — Oder 38 Th. Diäthylrhodolhydroxylmethyläther werden, zweckmässig unter Zusatz von etwas calcinirter Soda, mit etwa 25 Th. Dimethylsulfat einige Zeit auf 80 bis 90⁰ erhitzt. Die Verarbeitung der Schmelze geschieht wie oben angegeben. Auch der so erhaltene Farbstoff ist identisch mit dem vorhin beschriebenen. — Zur Herstellung von (Resorcin)-Diäthylrhodolmethylätheräthylester werden 43 Th. salzsaurer Aethylester nach Pat. 108419, innig gemengt mit 20 Th. calcinirter Soda, mit 30 Th. Dimethylsulfat zur Reaction gebracht. Der so erhaltene Methylätheräthylester bietet keinerlei charakteristische Unterscheidungsmerkmale von dem beschriebenen Methyläthermethylester. Die mit beiden

Farbstoffen erhaltenen Färbungen sind nicht zu unterscheiden. — Die Herstellungsweise von (Resorcin)-Dimethylrhodolmethyläthermethylester ist genau wie die oben angegebene. Charakteristische Unterschiede von den entsprechenden Diäthylverbindungen sind nicht anzugeben. Nur färbt die Methylverbindung etwas feuriger; das salzsaure Salz ist noch leichter löslich als das der Diäthylverbindung. Der durch Kochen des Dimethylrhodolmethyläthermethylesters mit Natronlauge erhältliche alkaliunlösliche Dimethylrhodolmethyläther gleicht in allen Stücken der entsprechenden Dimethylrhodolverbindung. — Zur Herstellung von (Resorcin)-Diäthylrhodolbenzyläthermethylester werden 84 Th. salzsaures Diäthylrhodol in 200 Th. Wasser und 70 Th. Natronlauge 40° B. gelöst und die Lösung unter Zugabe von 50 Th. Benzylchlorid einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sich der in Alkali unlösliche Diäthylrhodolbenzyläther ausscheidet. Dieser wird nach dem Trocknen und Pulvern mit Dimethylsulfat (1 Th.) vermischt und zweckmässig mit calcinirter Soda (1/2 Th.) etwa 1 1/2 Stunde auf 80 bis 90° erhitzt. Die gepulverte Schmelze wird mit Salzsäure angerührt, mit Wasser bis zur erfolgten Lösung verdünnt, die Lösung filtrirt und ausgesalzen. Die auf tannirtem Kattun erzeugten feurigen, gelbrothen Färbungen sind kaum zu unterscheiden von denjenigen des entsprechenden Methyläthermethylesters. Das salzsaure Salz stellt eine spröde Masse dar; es ist in Wasser sehr leicht löslich; Sodalösung bewirkt keine Fällung, Natronlauge bewirkt Verseifung, wobei der in Alkali unlösliche, in Säuren lösliche Diäthylrhodolbenzyläther sich als harziger, allmählich fest werdender Körper ausscheidet, welcher leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol ist. — Das vom 2.7-Dioxynaphtalin sich ableitende Rhodol kann aus 2.7-Dioxynaphtalin und Diäthyl-m-amidooxybenzoylbenzoësäure durch Kochen mit 50proc. Schwefelsäure im Oelbad von etwa 140° erhalten werden; beim Eingiessen in Wasser scheidet sich das schwer lösliche Sulfat des Rhodols ab. Dieses kann durch Auskochen mit Alkohol, Ueberführung in das in Natronlauge schwer lösliche Natronsalz und Ausfällen mit Säuren gereinigt werden. Das Rhodol löst sich in Sodalösung mit intensiv blauer Farbe; durch überschüssige concentrirte Natronlauge tritt Fällung eines in Wasser mit rein blauer Farbe löslichen Natronsalzes ein. Mineralsäuren bewirken Fällung schwer löslicher rothvioletter Salze, die sich in viel Wasser mit violettrother Farbe auflösen. Das so erhaltene Rhodol liefert einen den vorigen vollkommen analogen Methyläthermethylester, der sich scharf von dem aus diesem Rhodol vermittels Esterificirung mit Methylalkohol und Säure erhältlichen Carboxylmethylester unterscheidet. Die Lösungen des letzteren werden durch Soda gefällt, die des ersteren nicht; die auf tannirtem Kattun erzeugten bläulich rothen Färbungen sind im ersteren Fall seifecht, im letzteren nicht. Bei der Verseifung mit Alkali liefert der erstere den fast farblosen, in Alkali ganz unlöslichen, in Mineralsäure mit intensiv bläulich rother Farbe löslichen (2.7-Dioxynaphtalin)-Rhodolmethyläther, der letztere dagegen das in Alkali mit rein blauer

Farbe, in verdünnter Säure nur sehr wenig lösliche (2.7-Dioxynaphtalin)-Rhodol.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthrachrysonreihe derselben Farbwerke (D.R.P. Nr. 108420) besteht darin, dass man gemäss Pat. 89 090 Tetranitroanthrachryson oder dessen Salze in wässeriger Lösung mit aromatischen Amidoverbindungen erhitzt. Man verwendet: Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, o-Amidophenol, p-Amidophenol, 1.2.4-Toluylendiamin. — Es werden z. B. 30 k Tetranitroanthrachryson in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und mit 15 k Anilin unter Zusatz von Soda auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Farbe der Flüssigkeit nach Blau hin nicht mehr zunimmt. Der entstandene Farbstoff wird durch Kochsalz aus der Lösung abgeschieden. Er färbt chromgebeizte Wolle blauschwarz; eine ähnliche Färbung wird in saurem Bade mit nachfolgender Fluorchrom-Entwickelung erzielt.

Verfahren zur Darstellung von Phtaleïnfarbstoffen derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 116415) besteht darin, dass man Fluoresceïn in die Ester aromatischer Sulfosäuren überführt und diese mit primären und secundären fetten oder aromatischen Basen zur Umsetzung bringt. Ein Gemisch von 376 Th. trockenem Fluoresceïn und 382 Th. p-Toluolsulfochlorid wird einige Stunden auf 140° erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser und verdünnter Natronlauge ausgelaugt und kann in getrocknetem Zustand entweder direct zur Schmelze verwendet werden oder nach dem Umkrystallisiren aus Benzol, worin es in der Wärme ziemlich leicht löslich ist (F. P. 163 bis 165°). — Ein inniges Gemenge von 128 Th. Toluolsulfosäureester, 128 Th. salzsaurem Dimethylamin, 80 Th. Chlorzink, 60 Th. Kalk wird unter Rühren einige Zeit auf 220° erhitzt, bis die Farbintensität der Schmelze nicht mehr zunimmt. Die Schmelze wird mit Sodalösung längere Zeit im Dampfstrome gekocht und die Lösung filtrirt. Das Filtrat wird mit Salzsäure sauer gemacht und daraus mit Kochsalz das salzsaure Tetramethylrhodamin gefällt. Dieses enthält noch kleine Mengen Dimethylrhodols, welches mit kochender Natronlauge leicht vom Tetramethylrhodamin getrennt werden kann. — Ersetzt man in diesem Beispiel das salzsaure Dimethylamin durch salzsaures Diäthylamin, so erhält man unter denselben Bedingungen weit weniger Tetraäthylrhodamin, dafür aber in guter Ausbeute Diäthylrhodol, so dass dies Verfahren sich zur Herstellung des Rhodols eignet. Mit salzsaurem Monoäthylamin erhält man neben symmetrischem Diäthylrhodamin Monoäthylrhodol, das sich in Alkalihydrat leicht, in Säuren schwerer mit röthlich gelber Fluorescenz löst. Essigsäure bewirkt aus alkalischer Lösung Fällung der Monoäthylrhodolbase in Form eines flockigen ziegelrothen Niederschlages. — Mit salzsaurem Anilin bez. Anilin und p-Toluolsulfosäurefluoresceïnester entsteht der dem Violamin analoge Farbstoff, der sich ebenso wie das letztere leicht sulfuriren lässt. — Selbstverständlich zeigen die Fluoresceïnester anderer aromatischer Sulfosäuren, z. B. der Benzolsulfosäureester des Fluoresceïns, ganz das

gleiche Verhalten; der p-Toluolsulfosäureester erweist sich nur seiner leichten Zugänglichkeit wegen als besonders brauchbar.

Zur Abscheidung des bei der Darstellung des Naphtazarins entstehenden Zwischenproducts versetzen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 111 683) verdünnte Lösung mit Chlorzink. 200 k Naphtazarinschmelze werden zu 6 hl Eiswasser gegeben, sodann die Lösung filtrirt und mit 25 *l* Chlorzinklösung (40° B.) versetzt. Das Naphtazarin-Zwischenproduct wird so gefällt, kann abfiltrirt, mit Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet werden. — Wenn man der verdünnten Naphtazarinschmelze Natriumsulfit oder Kochsalz zugibt, so reicht eine viel geringere Menge Chlorzink aus, um die Fällung des Zwischenproducts zu erzielen.

Verfahren zur Darstellung von Naphtazarinsulfosäure derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 116 866) besteht darin, dass man Naphtazarin oder das bei der Darstellung des Naphtazarins aus $\alpha_1 \alpha_2$-Dinitronaphtalin entstehende Zwischenproduct mit concentrirter Bisulfitlösung auf etwa 100° erwärmt und die so entstehende Leukonaphtazarinsulfosäure oxydirt. — 1 Th. Naphtazarinzwischenproduct oder Naphtazarin wird mit der zehnfachen Menge einer 30proc. Bisulfitlösung 3 bis 4 Stunden im Wasserbad erwärmt, wobei die ganze Masse gewöhnlich erstarrt. Sodann wird Wasser zugegeben, erwärmt und filtrirt. Das Filtrat wird alkalisch gemacht und durch Einleiten von Luft die in Lösung befindliche Leukoverbindung oxydirt, oder auch erst angesäuert und nach dem Wegkochen der schwefligen Säure oxydirt. Die Naphtazarinsulfosäure kann in Form ihres Natriumsalzes ausgesalzen werden.

Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Condensation von Anthrachinon und Anthrachinonderivaten mit Resorcin von Ch. Deichler (D. R. P. Nr. 108 836) ist dadurch gekennzeichnet, dass Anthrachinon bez. ein Anthrachinonderivat unter Anwendung eines wasserentziehenden Condensationsmittels, wie entwässertes Chlorzink u. dgl., mit Resorcin zusammengeschmolzen wird und die bei der Reaction entstehenden zwei Farbstoffreihen durch Auslaugen mit Lösungsmitteln getrennt werden. — Etwa 2 k Anthrachinon werden bei einer Temperatur von 130 bis 140° langsam mit 2,2 k Resorcin zusammengeschmolzen und der Schmelze sodann in kleinen Portionen 1,5 k entwässertes Chlorzink zugesetzt. Die Schmelze färbt sich dabei tief schwarz, sie wird vorsichtig bis zum Hartwerden, was nach etwa 5 bis 6 Stunden eintritt, weiter erhitzt. Das Reactionsproduct wird zur Entfernung von überschüssigem Chlorzink und Resorcin mit Wasser und etwas Salzsäure ausgekocht, der braune Farbstoff mit Alkali ausgelaugt und aus der fluorescirenden Lösung mit Salzsäure wieder ausgefällt. Zur Reinigung kann er zweckmässig aus Aceton umkrystallisirt werden. Aus der in Alkali unlöslichen Masse lässt sich dann der rothe Farbstoff leicht durch Ausziehen mit Aether oder Benzol rein erhalten. — 2,5 k Mononitroanthrachinon werden mit 1,1 k Resorcin bei

etwa 120 bis 125° zusammengeschmolzen, der Schmelze etwa 1 k entwässertes Chlorzink zugesetzt und im Uebrigen wie oben verfahren. — 3 k Dinitroanthrachinon werden bei 110° mit 2,2 k Resorcin zusammengeschmolzen und der Schmelze etwa 2 k Chlorzink zugesetzt. Das Verfahren wird wie im ersten Beispiel beschrieben ausgeführt. Hierbei kann die Trennung der beiden Farbstoffe schon leicht durch Ammoniak statt durch Alkali bewirkt werden. — 25 k Nitroanthrachinon werden mit 22 k Resorcin zusammengeschmolzen, dabei unter Rühren 30 k entwässertes Natriumacetat zugegeben und weiter erhitzt, bis die Masse gleichförmig dunkel braunschwarz geworden ist. Nach dem Erkalten wird die Schmelze zerkleinert und das Natriumacetat und unverbrauchtes Resorcin mit Wasser ausgewaschen. Die Trennung der entstandenen beiden Farbstoffe kann durch verdünntes Alkali oder Aceton, in dem sich nur der braune Farbstoff löst, ausgeführt werden. — Oder es werden 20 k Anthrachinon mit 22 k Resorcin unter Umrühren und allmählichem Zusatz von 25 k Schwefelsäure (60° B.) zusammengeschmolzen und das Erwärmen fortgesetzt, bis die Reaction beendet erscheint. Nach dem Erkalten giesst man die Schmelze in Eiswasser, wobei sich die entstandenen Producte ausscheiden. Dieselben werden abfiltrirt, ausgewaschen und auf den angegebenen Wegen gereinigt und die Farbstoffe isolirt.

Zur Darstellung von Diamidoanthrarufin- bez. Diamidochrysazindisulfosäure bewirken die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 108 362) die Reduction der entsprechenden Nitrosulfosäuren durch Schwefelsesquioxyd bez. Lösungen von Schwefel in rauchender Schwefelsäure. Eine Mischung von 10 k Dinitroanthrarufindisulfosäure, 200 k Oleum von 20 Proc. Anhydridgehalt und 5 k Schwefelblumen wird so lange auf 50 bis 80° erwärmt, bis keine unveränderte Nitrosulfosäure mehr nachweisbar ist. Man giesst hierauf die Schmelze in kaltes Wasser, filtrirt event. von abgeschiedenem Schwefel ab und salzt den Farbstoff aus. Er ist identisch mit der Diamidoanthrarufindisulfosäure des Pat. 96 364. In genau gleicher Weise wird die Diamidochrysazindisulfosäure des Pat. 100 136 aus der Dinitrochrysazindisulfosäure dargestellt.

Verfahren zur Darstellung von violetten bis blaugrünen halogenhaltigen Farbstoffen der Anthrachinonreihe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 110 768) besteht darin, dass man die nach dem Pat. 104 901 (J. 1899, 535) erhältlichen halogenisirten Diamidoanthrachinone mit rauchender Schwefelsäure behandelt. 50 k 1.5-Diamidoanthrachinonbromid werden in 500 k 40proc. Oleum gelöst und die Lösung auf 110 bis 120° erhitzt. Nach kurzer Zeit fängt die Schmelze an lebhaft zu schäumen. Hierbei entweicht ein Theil des Broms in freier Form. Nach 1 bis 2 Stunden ist die Reaction beendigt, was man daran erkennt, dass ein in Wasser gegossener Tropfen sich klar löst. Man kühlt dann ab, giesst die Schmelze in Wasser, das zweckmässig mit Bisulfit versetzt ist, kocht auf und salzt aus. Der so

dargestellte Farbstoff ist direct zum Färben geeignet. Er stellt eine tiefviolettschwarze Paste dar und löst sich in heissem Wasser sehr reichlich mit violetter Farbe. Die wässerige Lösung wird mit Alkalien rein blau, und ein Ueberschuss von Alkali oder Zusatz von Kochsalz fällt das Alkalisalz in braunvioletten Flocken. Auf ungebeizter Wolle erhält man sehr schöne violette Töne, der Chromlack ist rein blau. — Der trockene Farbstoff bildet ein Pulver, das sich nicht sehr reichlich in Wasser löst. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist von röthlichgelber Farbe. Auf Zusatz von Borsäure tritt intensive Blaufärbung ein. Der Borsäureäther zeigt ein scharfes Spectrum, bestehend aus einer Linie im Orange und einem schwachen Band im Gelbgrün. In Benzol, Nitrobenzol, Aether u. s. w. ist der Farbstoff unlöslich, Alkohol und Eisessig nehmen kleine Mengen mit violettblauer Farbe auf. — Ein dem im obigen Beispiel beschriebenen sehr ähnliches Product erhält man durch Behandlung von 1.5-Diamidoanthrachinonbromid mit schwach rauchender Säure. Wie eingangs erwähnt, ist hierbei jedoch eine längere Reactionsdauer und eine höhere Temperatur erforderlich. Man erhitzt 50 k 1.5-Diamidoanthrachinonbromid mit 500 k 8proc. Oleum 6 Stunden auf 180 bis 190°. Erst nach etwa 1 Stunde beginnt die Farbstoffbildung und ist beendigt, sobald in der Schmelze kein unverändertes Ausgangsmaterial nachzuweisen ist. Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht wie im ersten Beispiel angegeben. Das erhaltene Product löst sich ziemlich in heissem Wasser mit rothvioletter Farbe, in verdünntem Alkali mit violettblauer Farbe. Auf ungebeizter Wolle erhält man violettrothe, auf chromgebeizter Wolle violettblaue, sehr klare Töne. — Eine technisch sehr vortheilhaft ausführbare Methode zur Darstellung der neuen Farbstoffe besteht nun darin, dass man von den Diamidoanthrachinonen direct ausgeht und dementsprechend die Halogenisirung und die Umwandlung der erhaltenen Halogenderivate in Farbstoffe in einer Operation vereinigt. 30 k 1.5-Diamidoanthrachinon werden in 1000 k 40proc. Oleum eingetragen und nun unter Kühlung und lebhaftem Rühren mit 80 k Brom behandelt, wobei die Temperatur der Schmelze vortheilhaft bei 45 bis 50° gehalten wird. Sobald kein freies Brom mehr nachzuweisen ist, steigert man die Temperatur langsam auf 110 bis 120° und verfährt im Uebrigen genau so, wie im ersten Beispiel angegeben.

Zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe erhitzen dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 110 769) die nach Pat. 104 901 erhältlichen Diamidoanthrachinone mit rauchender Schwefelsäure und Borsäure. 50 k Borsäure werden in 1000 k 40proc. Oleum gelöst und in diese Lösung unter Kühlung 50 k 1.5-Diamidoanthrachinonchlorid eingetragen. Die schmutziggelbe Schmelze wird beim Erhitzen auf 110 bis 120° rein blau und zeigt dann, in Schwefelsäure gegossen, ein charakteristisches Absorptionsspectrum. Man erhöht nun die Temperatur auf 180 bis 190° und erhitzt so lange, bis das Spectrum der schwefelsauren Lösung die genügende Reinheit zeigt. Sodann kühlt man ab, giesst die Schmelze in Eiswasser, kocht auf und

filtrirt ab. Die mit Wasser neutral gewaschene Paste ist direct zum Färben verwendbar. Sie löst sich nur spurenweise mit violetter Farbe in heissem Wasser; die Lösung in Alkali ist blau und wird durch einen Ueberschuss von Alkali gefällt. Der trockene Farbstoff löst sich in conc. Schwefelsäure mit rothgelber Farbe. Durch Borsäure wird letztere Lösung blauviolett gefärbt und zeigt sodann ein Spectrum, das aus zwei Linien in Gelb und Orange besteht. Auf ungebeizter Wolle erhält man violettrothe, auf chromirter Wolle rein blaue Töne. — 50 k 1.8-Diamidoanthrachinonbromid werden in 1000 k 35proc. Oleum, das 50 k Borsäure gelöst enthält, unter Kühlung eingetragen und die Schmelze 2 bis 3 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Die Aufarbeitung des Reactionsproductes geschieht wie im ersten Beispiel angegeben. Die erhaltene Paste löst sich in heissem Wasser sehr wenig mit violetter Farbe, in sehr verdünntem Alkali grünblau. Der auf Wolle erzeugte Chromlack ist schön blau. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelb und wird mit Borsäure rothviolett. Letztere Lösung zeigt vor dem Spectroskop ein schwaches Band in Orange und eine völlige Auslöschung von Blau und Violett. — Die Farbstoffe lassen sich auch in der Weise erzeugen, dass man von den Diamidoanthrachinonen direct ausgeht. Man löst diese in borsäurehaltiger rauchender Schwefelsäure und führt sie durch Einwirkung von Chlor oder Brom bei gelinder Wärme in die Halogenderivate über. Sodann erhitzt man direct auf höhere Temperaturen und erhält so die entsprechenden Farbstoffe. Man kommt auf diesem technisch vortheilhaften Wege also direct, ohne vorherige Isolirung der Halogendiamidoanthrachinone, zu den neuen Farbstoffen. Es werden z. B. 30 k 1.5-Diamidoanthrachinon in 1000 k 40proc. Oleum, gemischt mit 50 k Borsäure, eingetragen und nun unter Kühlung und lebhaftem Rühren mit 80 k Brom behandelt, wobei die Temperatur der Schmelze zwischen 45 bis 50° gehalten wird. Sobald die Bromirung vollendet ist, wird die Temperatur der Schmelze auf 180° gesteigert und im Uebrigen wie vorhin verfahren. Der so erhaltene Farbstoff ist identisch mit dem Product, das man durch Behandeln von 1.5-Diamidoanthrachinonbromid mit Oleum und Borsäure erhält. In seinem Aussehen und seinen Reactionen verhält sich der bromhaltige Farbstoff ganz wie sein chlorhaltiges im ersten Beispiel beschriebenes Analogon.

Condensationsproducte der Halogenchinizarine mit aromatischen Aminen. Dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 114199) erweitern das Pat. 86150 dahin, dass man an Stelle des Purpurins Chlor bez. Bromchinizarin mit aromatischen Aminen condensirt. 10 k Chinizarin werden, in dünner Schicht ausgebreitet, der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt, bis kein Brom mehr aufgenommen wird, was in der Regel nach 2 bis 3 Tagen der Fall ist. Die erhaltene gelbbraune Masse wird mit Wasser unter Zusatz von etwas Bisulfit digerirt und ausgewaschen. Zur Beseitigung von etwaigen Verunreinigungen krystallisirt man aus Nitrobenzol oder Pyridin um. Man erhält so Monobromchinizarin in Form von braunrothen Blättchen oder

Nadeln von schönem Metallglanz. Sie lösen sich in Nitrobenzol und Pyridin in der Kälte schwer, beim Erwärmen sehr reichlich. In anderen organischen Lösungsmitteln ist die Substanz schwer löslich. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelbroth, wird auf Zusatz von Borsäure violett und zeigt ein scharfes Spectrum, das dem des Chinizarins sehr ähnlich, aber stark nach roth verschoben ist. In verdünntem Alkali löst sich das Product mit rothblauer Farbe. Beim Schmelzen mit Natron bildet sich Purpurin. Demnach hat das Bromsubstitutionsproduct die Constitution:

OH
CO Br
CO
OH.

10 k Chinizarin werden in 100 k Eisessig fein vertheilt und ein trockener Chlorstrom so lange eingeleitet, bis eine aufgearbeitete Probe in schwefelsaurer Lösung kein Chinizarinspectrum mehr zeigt. Man saugt hierauf das abgeschiedene Chlorirungsproduct ab und wäscht mit Wasser aus. Das so erhaltene Chlorchinizarin ist in seinen äusseren Eigenschaften von dem im 1. Beispiel beschriebenen Bromderivat kaum zu unterscheiden. Die so gewonnenen Halogenchinizarine werden nunmehr der Einwirkung primärer aromatischer Amine unterworfen. Die mit ein und demselben Amin und Bromchinizarin einerseits, Chlorchinizarin andererseits erhaltenen Condensationsproducte sind naturgemäss identisch.

Nach dem ferneren Zusatzpat. 116 867 wurde gefunden, dass, wenn man Amine auf α-Nitrochinizarin (Pat. 90 041) einwirken lässt, ebenfalls zunächst nicht eine Substitution der Hydroxylgruppen, sondern der anderen negativen Gruppe (der Nitrogruppe) stattfindet, unter Bildung neuer Producte von folgender Constitution:

OH
CO
CO
NH OH,
R

welche ebenfalls nicht den Charakter des Chinizarinblaus bez. Chinizaringrüns zeigen. Das Verfahren besteht im Allgemeinen darin, dass das Nitrochinizarin mit aromatischen Aminen bei Wasserbadtemperatur erhitzt wird, die Reaction verläuft sehr glatt, ohne Anwendung von Condensationsmitteln. Beim Behandeln mit Sulfirungsmitteln gehen die

neuen Producte in werthvolle Farbstoffe über, die sowohl sauer- als auch beizenfärbende Eigenschaften besitzen. Die neuen Producte haben auch dadurch hohen technischen Werth, dass sie durch Austausch der Hydroxylgruppen gegen Aminreste in werthvolle grüne Farbstoffe übergehen. — 10 k α-Nitrochinizarin werden in 100 k p-Toluidin eingetragen und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis sich die Farbe der Schmelze nicht mehr ändert. Hierauf lässt man die Schmelze auf etwa 50° erkalten und verdünnt mit 200 k Alkohol, wobei der Farbstoff alsbald in kleinen Nädelchen auskrystallisirt. Man saugt nun ab, wäscht mit wenig Alkohol nach und trocknet. Die so erhaltene Verbindung bildet kleine glänzende Nädelchen, die in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln in der Wärme mit rother Farbe löslich sind und beim Erkalten wieder in hübschen Krystallen zur Ausscheidung gelangen. In alkoholischer Natronlauge löst sich die Verbindung blau, in conc. Schwefelsäure blaustichigroth und zeigt im Spectrum zwei Streifen im Grün. Auf Zusatz von Borsäure zur schwefelsauren Lösung schlägt die Farbe nach rothviolett um, wobei das Spectrum bedeutend intensiver wird. Vollkommen analoge Producte entstehen, wenn man das p-Toluidin durch andere primäre aromatische Amine ersetzt. — Die erwähnten Condensationsproducte können nach dem Verfahren des Pat. 84 509 in werthvolle Farbstoffsulfosäuren übergeführt werden, welche sowohl als sauerfärbende, wie auch als beizenfärbende Farbstoffe von grossem Werthe sind. Die Färbungen auf Chrombeize sind im Allgemeinen blau bis blaugrün und hervorragend licht- und waschecht. Die Färbungen auf ungebeizter Wolle sind roth bis violett.

Verfahren zur Darstellung der Diamidoanthrarufin- und Diamidochrysazindisulfosäure bez. deren Borsäureäther derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 115 858) besteht darin, dass man Dinitroanthrarufin- bez. Dinitrochrysazindisulfosäure mit Schwefelsesquioxyd bez. Lösungen von Schwefel in rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure behandelt. In einer Lösung von 15 k krystallisirter Borsäure in 500 k Oleum von 30 Proc. Anhydridgehalt werden bei 30° 6 k Schwefelblumen und darauf 25 k dinitroanthrarufindisulfosaures Natron unter Rühren eingetragen. Unter allmählicher Selbsterwärmung bis auf etwa 50° geht die Reaction ruhig von Statten. Ihr Ende erkennt man daran, dass die Schmelze eine schön grünblaue Farbe angenommen hat, welche identisch ist mit derjenigen des Borsäureäthers der Diamidoanthrarufindisulfosäure. Man lässt hierauf erkalten, giesst in etwa 30 hl Wasser und filtrirt die abgeschiedene Diamidoverbindung ab. In gleicher Weise wird die Dinitrochrysazindisulfosäure in die entsprechende Diamidoverbindung übergeführt.

Diamidodioxyanthrachinonmonosulfosäuren derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 110 880). Im Pat. 108 578 sind Reductionsproducte der Diamidochrysazin- bez. anthrarufindisulfosäure beschrieben, welche den Charakter von Leukoverbindungen haben.

Diese lassen sich leicht und quantitativ durch Oxydation in die Diamidoanthrarufin- bez. Diamidochrysazinmonosulfosäure überführen. Das Verfahren besteht im Allgemeinen darin, dass die Leukoverbindungen in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung mit Oxdyationsmitteln, wie concentrirter Schwefelsäure, Kaliumbichromat, Eisenchlorid, Sauerstoff u. s. w. behandelt werden. — 10 k der nach Pat. 108 578 erhaltenen Leukoverbindung I aus Diamidoanthrarufindisulfosäure werden in 5 hl Wasser und 50 k Natronlauge von 30° B. gelöst. Man leitet nun einen kräftigen Luftstrom ein, worauf die Lösung eine intensiv blaue Farbe annimmt. Während der Operation scheidet sich das Natronsalz der Diamidoanthrarufinmonosulfosäure zum grössten Theil aus, durch Zusatz von Säuren wird das Reactionsproduct vollständig gefällt. Die so erhaltene Monosulfosäure stellt in feuchtem Zustande eine violette Paste, trocken ein dunkles Pulver dar. Sie löst sich sehr schwer in heissem Wasser mit blauer Farbe. Auf Zusatz von Natronlauge erhält man eine intensiv blaue Lösung. Concentrirte Schwefelsäure nimmt das Product mit gelber Farbe auf. Auf Zusatz von Borsäure wird die letztere Lösung erst roth, dann blau und zeigt ein Spectrum, welches aus zwei Linien in Gelb und Grün besteht und gegen das Spectrum der Diamidoanthrarufindisulfosäure gegen Blau verschoben erscheint. Auf ungebeizter W o l l e erhält man schöne blaue Töne, auf vorchromirter Wolle ein grüneres Blau. — Man löst 10 k der im Pat. 108 578 beschriebenen Leukoverbindung II der Diamidoanthrarufinmonosulfosäure in 200 k 66° Schwefelsäure und erhitzt die Schmelze auf 60 bis 70°. Unter Entbindung von schwefliger Säure vollzieht sich in kurzer Zeit die Oxydation. Sobald eine Probe auf Zusatz von Borsäure nicht mehr grün, sondern rein blau gefärbt erscheint, giesst man das Reactionsgemisch in Wasser, wobei sich die Monosulfosäure als violetter Niederschlag unlöslich abscheidet. — 10 k Leukodiamidochrysazinmonosulfosäure II werden in 5 hl Wasser gelöst und unter lebhaftem Umrühren die berechnete Menge Eisenchlorid in verdünnter wässeriger Lösung zugesetzt. Es entsteht alsbald eine rein blaue Lösung, die bei weiterem Stehen und Zusatz von wenig Säure die Diamidochrysazinmonosulfosäure als krystallinischen Niederschlag absetzt. Man filtrirt, wäscht mit angesäuertem Wasser und trocknet. Das so erhaltene Product verhält sich dem Anthrarufinderivat ganz analog.

V e r f a h r e n z u r D a r s t e l l u n g v o n M o n o b r o m d i a m i d o a n t h r a r u f i n m o n o s u l f o s ä u r e u n d M o n o b r o m d i a m i d o c h r y s a z i n m o n o s u l f o s ä u r e derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 114 200) besteht darin, dass man in dem Verfahren des Pat. 102 532 das dort verwandte Dibromdinitroanthrarufin durch die Monobromdinitroanthrarufinmonosulfosäure bez. Monobromdinitrochrysazinmonosulfosäure ersetzt. 20 k dinitroanthrarufindisulfosaures Natron werden in etwa 15 hl kaltem Wasser gelöst und bei 20 bis 30° unter kräftigem Umrühren 6,25 k (1 Mol.) Brom eingetragen. Die B r o m d i n i t r o a n t h r a r u f i n m o n o s u l f o s ä u r e scheidet sich dabei zum grössten Theil in

krystallinischer Form aus. Durch Erwärmen auf 50 bis 60° wird die Reaction zu Ende geführt und hierauf auf Zusatz von Kochsalz die gesammte Menge der Bromdinitroanthrarufinmonosulfosäure als Natronsalz abgeschieden, filtrirt und getrocknet. Die so erhaltene Brommonosulfosäure bildet ein orange gefärbtes krystallinisches Pulver, das in Wasser mit gelber Farbe löslich ist. — Man rührt 20 k bromdinitroanthrarufinmonosulfosaures Natron mit 20 hl Wasser an und setzt bei 50 bis 60° eine Lösung von 48 k Zinnchlorür in 130 k concentrirter Salzsäure und 130 *l* Wasser zu. Die Lösung nimmt sehr bald eine blaue Farbe an und es scheidet sich der gebildete Farbstoff zum grössten Theil aus. Wenn die Reduction beendet ist, setzt man weitere 100 k Salzsäure zu, worauf das noch in Lösung gebliebene Reductionsproduct quantitativ ausgefällt wird. Der Farbstoff ist in Wasser schwer löslich mit blauer Farbe, in Alkalien löst er sich mit blauer bis grünblauer Farbe. — Man löst 20 k bromdinitroanthrarufinmonosulfosaures Natron in 20 hl Wasser, setzt eine Lösung von 40 k Schwefelnatrium in 20 hl Wasser hinzu und erwärmt das Gemisch auf 50 bis 60°. Die Reduction tritt sofort ein und ist nach kurzer Zeit beendet. Das Natronsalz des blauen Farbstoffs scheidet sich während der Reduction zum grössten Theil in krystallisirter Form aus. Der Rest wird durch Kochsalz gefällt. Das Product ist identisch mit dem nach dem vorigen Beispiel erhaltenen. Einen ganz analogen Farbstoff erhält man, wenn man das oben beschriebene Verfahren auf die Monobromdinitrochrysazinmonosulfosäure anwendet. Diese wird in der gleichen Weise erhalten, wie es oben für das Anthrarufinderivat beschrieben ist.

Verfahren zur Darstellung von Säurefarbstoffen der Anthracenreihe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 112115) besteht darin, dass man auf Amidoanthrachinonderivate Formaldehyd bei Gegenwart von schwefliger Säure bez. deren Salzen einwirken lässt. 100 k einer 10proc. Paste von 1.5-Diamidoanthrachinon werden mit 3 hl Wasser, 10 k 40proc. Formaldehydlösung, 20 *l* 40proc. Natriumbisulfitlauge und 40 *l* rauchender Salzsäure (33proc.) unter gutem Umrühren auf etwa 50 bis 60° so lange erwärmt, bis alles oder fast alles Diamidoanthrachinon mit rother Farbe in Lösung gegangen ist, was nach verhältnissmässig kurzer Zeit der Fall ist. Man filtrirt hierauf, scheidet aus dem Filtrat den neuen Farbstoff durch Kochsalz oder Chlorkalium aus, filtrirt, presst und trocknet. Das so erhaltene Product bildet ein braunrothes Pulver, welches im Gegensatz zu 1.5-Diamidoanthrachinon in Wasser mit rother Farbe leicht löslich ist und ungebeizte Wolle in saurem Bade in schönen bläulich rothen alkaliechten Nüancen anfärbt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist intensiv blau gefärbt, im Gegensatz zum 1.5-Diamidoanthrachinon, welches sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe löst. Beim Erhitzen mit starken Mineralsäuren wird die Verbindung gespalten unter Rückbildung von 1.5-Diamidoanthrachinon. Der Verbindung wird folgende Formel zugeschrieben:

$$C_{14}H_6O_2\left\langle\begin{matrix}NHCH_2SO_3Na\ (1)\\NHCH_2SO_3Na\ (5)\end{matrix}\right. + 2H_2O,$$

Genau wie das 1.5-Diamidoanthrachinon verhalten sich seine Isomeren, das 1.8- und das 1.7-Derivat. — 100 k einer 20proc. Paste von Diamidoanthrarufindisulfosäure (Pat. 96364) werden mit 15 k 40proc. Formaldehydlösung und 20 k 40proc. Natriumbisulfitlauge vermengt und bei 50° so lange verrührt, bis eine in Wasser gegossene Probe eine rein grünblaue Lösung gibt, welche auf Zusatz von Salzsäure nicht wesentlich nach Roth bez. Violett umschlägt, was nach kurzer Zeit der Fall ist. Das Reactionsgemenge, welches nun eine grünblaue, vollkommen klare Lösung darstellt, wird mit weiterer Bisulfitlauge versetzt, wobei der neue Farbstoff sich bald zum grossen Theil in Form von feinen, tiefblauen Nadeln abscheidet, welche abgesaugt und getrocknet werden. — Der Farbstoff unterscheidet sich von der Diamidoanthrarufindisulfosäure durch seine ausserordentlich grosse Löslichkeit in kaltem Wasser. Die Farbe dieser Lösung ist bedeutend grünstichiger als die der Ausgangsproducte und wird durch Zusatz auch einer grösseren Menge Salzsäure nicht verändert. Die Farbe der Lösung von Diamidoanthrarufindisulfosäure schlägt unter den gleichen Bedingungen nach Violett um, und schliesslich fällt der Farbstoff in Gestalt feiner Kryställchen aus. Die Lösung der neuen Verbindung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb, auf Zusatz von Borsäure wird sie grünblau und zeigt nun das gleiche Spectrum wie der Borsäureäther der Diamidoanthrarufindisulfosäure selbst. Durch Erhitzen mit starker Salzsäure wird die Substanz gespalten unter Abscheidung von Diamidoanthrarufindisulfosäure. Der neue Farbstoff färbt ungebeizte Wolle in äusserst klaren Nüancen an, welche grünstichiger sind als die des Ausgangsproductes.

Benzylirte Farbstoffe der Anthracenreihe erhalten dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 115857) unter Benutzung des Pat. 75076 durch Behandlung der Sulfosäuren der Mono- und Diamidoanthrachinone und deren Hydroxyl-Substitutionsproducte in geeigneter Weise mit Benzylchlorid. Es werden z. B. 10 k Diamidoanthrarufindisulfosäure (Pat. 96364) in 5 hl heissem Wasser gelöst und bei 80 bis 90° unter kräftigem Umrühren 8 k Benzylchlorid (etwa $2^1/_2$ Mol.) zugegeben. Das Eintreten der Reaction gibt sich alsbald durch das Grünerwerden der Lösung, sowie durch die allmähliche Verschiebung des Spectrums des Borsäureesters zu erkennen. Man rührt bei der angegebenen Temperatur so lange, bis in einer isolirten Probe sich keine unveränderte Diamidoanthrarufindisulfosäure spectroskopisch mehr nachweisen lässt. Schon aus der heissen Lösung scheidet sich das Benzylderivat in feinen Krystallnadeln zum Theil ab, welche sich beim Erkalten noch vermehren. Zweckmässig jedoch versetzt man die ganze Flüssigkeit mit Kochsalzlösung, wodurch der neue Farbstoff quantitativ ausgeschieden wird. Er wird abfiltrirt und getrocknet. Man erhält so den

Farbstoff in Gestalt eines blauen Pulvers, welches sich in Wasser mit wesentlich grünsticherer Farbe als die Diamidoanthrarufindisulfosäure löst. Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure wird der Farbstoff ausgefällt, ohne dass die blaue Farbe der Lösung nach Violett umschlüge, wie dies bei der Diamidoanthrarufindisulfosäure der Fall ist. Im Gegensatz zu letzterer ist der neue Farbstoff in Sprit leicht löslich. — Ersetzt man in obigem Beispiel die Diamidoanthrarufindisulfosäure durch die Diamidochrysazindisulfosäure, so erhält man einen ganz ähnlichen Farbstoff. Unterwirft man die Diamidoanthrachrysondisulfosäure dem geschilderten Verfahren, so erhält man ebenfalls mit Leichtigkeit ein Benzylderivat, welches in gleicher Art sich spectroskopisch und tinctoriell vom Ausgangsproduct unterscheidet. Genau so verhält sich die dem Diamidoanthrachryson isomere Verbindung, wie man sie z. B. nach Pat. 115 002 aus 1.8-Dinitroanthrachinon erhalten kann. — Selbstverständlich ist das Verfahren mit gleichem Erfolge auf alle analog constituirten Verbindungen anwendbar, wie z. B. auf die verschiedenen, aus Dinitroanthrachinonen nach bekannten Verfahren und dem des soeben erwähnten Patentes erhältlichen Farbstoffe. Auch die einfachsten Repräsentanten, die Mono- und Diamidoanthrachinonsulfosäuren, verhalten sich analog. Während z. B. die α-Amidoanthrachinonsulfosäure (Ber. deutsch. 15, 1519) ungebeizte Wolle ziegelroth anfärbt, gibt ihr nach obigem Verfahren dargestelltes Benzylderivat blaurothe Nüancen. — 10 k Monoamidoanthrachinonsulfosäure werden in 4 hl heissem Wasser gelöst und bei einer Temperatur von 80 bis 90° unter starkem Rühren 6 k Benzylchlorid (etwa $1^1/_2$ Mol.) zugegeben. Die Lösung nimmt sehr bald eine blauere Färbung an, und die Reaction ist vollendet, wenn eine Probe keinen weiteren Farbenumschlag mehr zeigt. Mittels Kochsalzlösung lässt sich der neue Farbstoff quantitativ isoliren. Man erhält ihn so in Gestalt eines blaurothen Pulvers, das sich in Wasser bedeutend blauer löst als das Ausgangsproduct und ungebeizte wie chromgebeizte Wolle in erheblich blaustichigeren Tönen färbt.

Darstellung von stickstoffhaltigen alkaliechten Farbstoffen aus Dinitroanthrachinon. Dieselben Farbenfabriken (D.R.P. Nr. 115 002) erreichen die Ueberführung der nach dem Verfahren des Pat. 105 567 erhältlichen Zwischenproducte in neue stickstoffhaltige Farbstoffe durch Behandeln mit Reductionsmitteln. 10 k 1.5-Dinitroanthrachinon werden mit 200 k rauchender Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydridgehalt und 2 k Schwefel während $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Man kühlt hierauf die Schmelze auf 20 bis 30° ab und giesst sie in dünnem Strahl in 2000 k Eiswasser, welches mit 20 k Natriumbisulfitlauge (40proc.) versetzt wird. Man erwärmt hierauf auf 50° und salzt den Farbstoff mit Kochsalz aus. Wie im Pat. 105 567 angeführt, besteht er wesentlich aus der Diamidoanthrachrysondisulfosäure des Pat. 73 684. Letztere löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe (die abweichende Angabe des Pat. 73 684 bezieht sich offenbar auf unreine Substanz), welche durch

Zusatz von Borsäure violettblau wird und nun ein charakteristisches Absorptionsspectrum zeigt. Die Lösung in Wasser ist violettblau und wird auf Zusatz von Natronlauge blau. Ungebeizte Wolle wird in saurem Bade in klaren, rein blauen Nüancen angefärbt. — Wesentlich den gleichen Farbstoff erhält man, wenn in obigem Beispiel die rauchende Säure von 30 Proc. SO_3-Gehalt durch solche von 10 bis 50 Proc. SO_3-Gehalt ersetzt wird. Die Reduction in der Schmelze selbst wird durch folgendes Beispiel erläutert: Die wie im 1. Beispiel erhaltene Schmelze wird auf 50° abgekühlt, dann werden 20 k oder auch mehr Zinkgranalien eingetragen und das Ganze so lange gerührt, bis eine in Schwefelsäure gegossene Probe der Schmelze sich nicht mehr blau, sondern gelb auflöst. Man giesst hierauf die Schmelze vom Zink ab in Wasser und salzt den Farbstoff aus. Dieser ist identisch mit dem nach dem 1. Beispiel erhaltenen. Das Zink kann durch andere geeignete Reductionsmittel ersetzt werden, wie z. B. Zinn, Phenylhydrazin oder dessen Sulfosäuren u. s. w. — 10 k 1.5-Dinitroanthrachinon werden mit 200 k rauchender Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydridgehalt $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Die weitere Verarbeitung ist genau die gleiche wie oben. Das erhaltene Product zeigt den gleichen specifischen Charakter wie der nach diesen Beispielen erhaltene Farbstoff, färbt aber in weniger reinen Nüancen. — 10 k 1.5-Dinitroanthrachinon werden mit 200 k rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt, 2 k Schwefel und 10 k Borsäure 2 bis 3 Stunden bez. bis zum Eintritt der Wasserlöslichkeit auf 140° erhitzt und die so erhaltenen Schmelzen nach diesen Beispielen weiter verarbeitet. Der erhaltene Farbstoff ist identisch mit dem nach diesen Beispielen erhaltenen, färbt aber in noch etwas reineren Nüancen. Das 1.5-Dinitroanthrachinon kann auch durch seine Isomeren, insbesondere durch das 1.8-Derivat ersetzt werden. Die hierbei gewonnenen Resultate sind ganz analog. — Der mittels 30 bis 40 Proc. Oleum und 1.8-Dinitroanthrachinon gewonnene Farbstoff löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit röthlich gelber Farbe, welche durch Borsäure nicht wesentlich verändert wird. Die Lösung in Wasser ist violett, in Natronlauge grünlich blau. Ungebeizte Wolle färbt er in blauen Nüancen.

Darstellung basischer Farbstoffe aus Dioxynaphtochinolin und Nitrosoverbindungen secundärer aromatischer Amine. Nach Ch. Rudolph (D. R. P. Nr. 110 604) ist im Hauptpat. 110 603) angegeben, dass man durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf das Dioxynaphtochinolin aus der sulfurirten $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtochinolinsulfosäure einen grünen Farbstoff erhält. Es wurde gefunden, dass auch die Nitrosoderivate der secundären aromatischen Amine auf das Dioxynaphtochinolin einwirken und Farbstoffe liefern, die denjenigen des Hauptpatentes sehr ähnlich sind. Man erhitzt beispielsweise 63 k Dioxynaphtochinolin mit 78 k salzsaurem Nitrosomonomethylanilin und 80 *l* Alkohol $1^1/_2$ Stunde auf 60 bis 70°. Den gebildeten Farbstoff, der sich aus der Reactionsmasse fast vollständig

abgeschieden hat, sammelt man auf einem Filter, wäscht ihn mit Alkohol etwas nach und trocknet ihn nach dem Abpressen. Er färbt mit Tannin gebeizte Baumwolle bläulich grün und gleicht im Uebrigen sehr dem Farbstoff aus Nitrosodimethylanilin und Dioxynaphtochinolin. — Zur Darstellung des Farbstoffes aus Nitrosomonoäthylanilin erhitzt man eine Mischung von 85 k Dioxynaphtochinolin mit 112 k salzsaurem Nitrosomonoäthylanilin und 10 hl Alkohol 1 bis $1^1/_2$ Stunde auf 60 bis 75° und scheidet den neuen Farbstoff nach der im ersten Beispiel beschriebenen Weise ab. In seinen Eigenschaften ist er dem Farbstoff aus Nitrosomonomethylanilin und Dioxynaphtochinolin sehr ähnlich.

Verfahren zur Darstellung basischer grüner Farbstoffe von Ch. Rudolph (D. R. P. Nr. 110 603) ist gekennzeichnet durch Einwirkung von Nitrosoderivaten tertiärer aromatischer Amine auf das nach dem Verfahren des Pat. 110 175 erhältliche Dioxynaphtochinolin. Man erhitzt 8,5 k Dioxynaphtochinolin mit 11,2 k salzsaurem Nitrosodimethylanilin und 50 *l* Alkohol $1^1/_2$ Stunden auf 50 bis 70°. Der nach dem Erkalten fast vollständig ausgeschiedene Farbstoff wird auf einem Filter gesammelt, mit wenig Alkohol ausgewaschen, abgepresst und getrocknet. — Verwendet man bei der Einwirkung auf Dioxynaphtochinolin an Stelle von salzsaurem Nitrosodimethylanilin die äquivalente Menge von salzsaurem Nitrosodiäthylanilin, so erhält man ebenfalls einen grünen Farbstoff, der sich aus der Reactionsmasse in braunen, glänzenden Krystallen abscheidet. Er löst sich in Wasser leichter als der dimethylirte Farbstoff, besitzt aber im Uebrigen die gleichen Eigenschaften wie dieser.

Darstellung von Farbstoffen aus β-Naphtochinon und Derivaten geschieht nach Chemische Fabrik von Heyden (D. R. P. Nr. 113 336) dadurch, dass man diese Verbindungen der Einwirkung von concentrirter oder rauchender Schwefelsäure unterwirft bei Temperaturen von 120 bis 230° mit oder ohne Zusatz von Borsäure. 30 k β-Naphtochinon werden unter Rühren in 300 k Schwefelsäure von etwa 5 Proc. freiem SO_3-Gehalt eingetragen. Nach erfolgter Lösung wird auf 100° erwärmt und man fügt 20 k Borsäure unter weiterem Erwärmen auf 130° zu. Die erst dunkelgrüne Schmelze nimmt bald eine blauschwarze Farbe an, die später röthlich-schwarz wird; gleichzeitig entwickelt sich schweflige Säure in reichlichen Mengen. Der Process ist nach etwa $^1/_2$ bis 1 Stunde beendet, wenn eine Probe, in Wasser gegossen mit Natronlauge übersättigt, eine klare blaugrüne Lösung gibt. Die Schmelze wird in etwa 50 hl Wasser gegossen, abgepresst und der abgeschiedene Farbstoff durch kaltes Auswaschen mit Wasser und dann mit verdünnter Sodalösung, darnach wieder mit Wasser, bis zur neutralen Reaction der Waschwässer in verwendbaren Zustand gebracht. Selbstverständlich kann man Borsäuremenge, Concentration der Schwefelsäure, Operationsdauer u. s. w. in weiten Grenzen schwanken lassen, wodurch auch die Nüance beeinflusst wird. — Der Process ist derart zu denken, dass sich aus Naphtochinon zunächst Dinaphtylchin-

hydron durch einfache Umlagerung von 2 Molecülen β-Naphtochinon bildet, welcher Körper alsdann dem oxydirenden Einfluss von Schwefelsäure unterworfen wird. Aus $\alpha_1 \beta_1$-Dioxynaphtalin bildet sich unter Einwirkung von Schwefelsäure als Sauerstoff abgebendem Mittel auch anscheinend bei etwa 50 bis 70° zunächst β-Naphtochinon bez. Dinaphtylchinhydron; der Process verläuft dann in der gleichen Weise. — Anstatt dessen kann man natürlich das Dinaphtylchinhydron auch vorher nach bekannten Methoden herstellen und isoliren und dieses dann der Oxydation unterwerfen. Die auffallende Aehnlichkeit der nach vorstehend beschriebenem Verfahren erhaltenen Producte mit Naphtazarin lassen die Annahme berechtigt erscheinen, dass man es mit einem einfachen oder dimolecularen isomeren Dioxynaphtochinon zu thun habe, das sich vom β-Naphtochinon ableitet und nicht vom α-Naphtochinon wie das Naphtazarin. Aus α-Naphtochinon lassen sich entsprechende Körper nach vorstehender Methode nicht erhalten. Der Borsäurezusatz ist lediglich ein die Oxydation erleichterndes Mittel, durch welches eine bessere Ausbeute erzielt wird. Die mit und ohne Borsäure erhaltenen Körper sind qualitativ die gleichen, vermischt mit weniger oder mehr Ausgangsmaterial bez. Dinaphtylchinhydron oder Zersetzungsproducten. — Der Zusatz von mehr Borsäure oder längere Operationsdauer sowie Arbeiten bei höherer Temperatur scheinen, so lange nicht Zerstörung des Farbstoffes eintritt, den Effect zu haben, dass theilweise weitergehende Hydroxyleinführung erfolgt, welche die Nüance wenig nach Braun hin verändert, während bei vorsichtigem Arbeiten ein Farbstoff resultirt, der chromgebeizte Wolle tief grünschwarz anfärbt. — 30 k β-Naphtochinon werden in 600 k Schwefelsäure 66° gelöst und 2 Stunden bei 140 bis 150° gerührt, dann arbeitet man in vorerwähnter Weise auf. Der erhaltene Farbstoff färbt wesentlich röther und gibt ein bräunliches Schwarz. — Oder 30 k β-Naphtochinon werden in 600 k Schwefelsäuremonohydrat gelöst. Es wird auf 80° aufgewärmt und man fügt 30 k Borsäure zu. Dann wird 3 Stunden bei 125° gerührt, schliesslich aufgearbeitet. — Unter Einhaltung der gleichen Verhältnisse wie im letzten Beispiel rührt man 7 Stunden bei 125° und arbeitet die Schmelze erst dann auf. Der Farbstoff ist durchdas längere Rühren braunstichiger geworden.

Verfahren zur Darstellung von Oxy- und Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz (D. R. P. Nr. 109 273) besteht darin, dass man auf die schwach essigsauren, neutralen oder sodaalkalischen wässerigen Lösungen der Thiosulfosäuren unsymmetrisch substituirter Paradiamine oder Paradiaminsulfosäuren 1.2-Naphtochinon-4-sulfosäure in der Kälte einwirken lässt. Zu einer Lösung von 20 k p-amidodimethylanilinthiosulfosaurem Natrium in 5 hl Wasser setzt man in der Kälte unter gutem Umrühren 20,5 k 1.2-naphtochinon-4-sulfosaures Kalium, gelöst in 5 hl Wasser. Die Bildung des oxyindophenolthiosulfosauren Natriums vollzieht sich momentan unter intensiver Schwarzviolettfärbung des Reactionsgemisches. Man salzt mittels Kochsalzes dieses Natronsalz als blauschwarzen Nieder-

schlag aus. Es ist, wie sein aus p-Amidodiäthylanilinthiosulfosäure erhältliches höheres Homologes, in Wasser leicht mit violetter Farbe löslich, ebenso mit mehr rothvioletter Farbe in Alkohol. Mit verdünnten Mineralsäuren erhält man röthlich gelbe Lösungen. Beim Kochen zersetzen sich diese vollständig in β-Oxy-α-naphtochinon und die Thiosulfosäure des angewendeten p-Diamins. — Die aus 30 k Aethylbenzylanilinsulfosäure durch Nitrosirung und nachfolgende Reduction mit Zinkstaub erhaltene Lösung von salzsaurer p-Amidoäthylbenzylanilinsulfosäure wird in bekannter Weise mittels Thiosulfats und Bichromats in die zugehörige Thiosulfosäure übergeführt. Zu dem Reactionsgemisch setzt man nun eine kalte Lösung von 28,5 k 1.2-naphtochinon-4-sulfosaurem Kalium in 8 hl Wasser. Man filtrirt nach kurzem Rühren die schwarzviolette Lösung der Sulfooxyindophenolthiosulfosäure vom Chromschlamm ab und salzt mit Kochsalz aus. — In gleicher Weise erhält man auch die der p-Amidomethylbenzylanilinsulfosäure entsprechende Sulfooxyindophenolthiosulfosäure. Beide Verbindungen sind in Wasser sehr leicht mit schwärzlich blauvioletter Farbe löslich; Essigsäure färbt diese Lösung mehr rothviolett, ebenso Alkalien; auf Zusatz von Mineralsäuren entsteht, unter Ausscheidung eines feinen dunklen Niederschlages, zuerst eine rothgelbe Lösung. Mit überschüssiger Säure geht alles mit grüngelber Farbe in Lösung. In Alkohol sind diese Sulfoindophenolthiosulfosäuren bedeutend schwerer löslich als die unsulfirten Thiosulfosäuren, doch ebenfalls mit rothvioletter Farbe. Die Lösungen in concentrirter Schwefelsäure sind gelb gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren werden die Sulfoindophenolthiosulfosäuren ebenfalls unter Ausscheidung von β-Oxy-α-naphtochinon zersetzt. — Die Oxy- und Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren können als solche direct in der Färberei oder dann zur Umwandlung in beizenziehende Thiazinfarbstoffe Verwendung finden, ferner ermöglichen sie eine interessante Anwendung im Zeugdruck, wie sie bei den fertig gebildeten Thiazinen zum Theil gar nicht durchführbar ist; die unsulfirten Thiazine können nämlich ihrer vollkommenen Unlöslichkeit wegen gar nicht, die monosulfirten Thiazine nur in unbefriedigender Weise zum Drucken verwendet werden; dagegen lassen sich die gut löslichen Oxyindophenolthiosulfosäuren und die sehr leicht löslichen Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren zusammen mit Chrombeizen sehr gut und egal drucken und alsdann direct auf der Faser durch nachfolgendes Dämpfen in die unlöslichen Chromlacke der entsprechenden beizenziehenden Thiazinfarbstoffe überführen.

Nach dem Zusatzpat. 116765 wird die $\alpha_1\beta_1$-Naphtochinon-α_2-monosulfosäure ersetzt durch solche $\alpha_1\beta_1$-Naphtochinondisulfosäuren, die eine Sulfogruppe in α_2-Stellung enthalten. Zu einer kalten Lösung von 20 k p-amidodimethylanilinthiosulfosaurem Natrium in 8 hl Wasser setzt man unter gutem Umrühren 25 k saures $\alpha_1\beta_1$-Naphtochinon-$\alpha_2\beta_3$-disulfosaures Kalium, welche mit 2 hl kaltem Wasser knollenfrei verrührt waren. Aus der schwarzvioletten Lösung fällt auf Zusatz von 150 k Kochsalz das sulfooxyindophenolthiosulfosaure Natrium als dunkelblauer Niederschlag

aus. Zur Vervollständigung der Reaction rührt man noch einige Zeit unter Durchleiten eines Luftstromes um, filtrirt dann ab, presst und trocknet. Die Natronsalze der so gewinnbaren Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren sind blau- bis violettschwarze, in Wasser leicht mit blau- bis violettschwarzer Farbe lösliche Pulver.

Verfahren zur Darstellung gechlorter Rosinduline von F. Kehrmann (D. R. P. Nr. 116 631) besteht darin, dass man die gechlorten Alkyl- bez. Alphyl-o-phenylendiamine der allgemeinen Formel:

$$Cl—C_6H_3(—NH_2)(—NH—R),$$

in der R Wasserstoff bez. Alkyl oder Alphyl bedeutet, mit den in Stelle 4 durch die Amidogruppe oder durch Aminreste substituirten Derivaten des β-Naphtochinons der allgemeinen Formel:

$$C_{10}H_5(=O)(=O)(NR_2),$$

in der R Wasserstoff bez. Alkyl oder Alphyl bedeutet, condensirt. Besonders die Darstellung gechlorter Rosinduline aus Anilino-β-naphtochinon und Chlorphenyl-o-phenylendiamin, — 4-Amino-β-naphtochinon und Methylchlor-o-phenylendiamin, — Sulfanilino-β-naphtochinon und Methylchlor-o-phenylendiamin, — p-Tolylamin-β-naphtochinon und p-Tolylchlor-o-phenylendiamin.

Zur Darstellung von Farbstoffen der Naphtacridinreihe werden nach F. Ullmann (D. R. P. Nr. 108 273) in dem Verfahren des Pat. 104 667 (J. 1899, 636) an Stelle des Formaldehydes andere Aldehyde, z. B. Benzaldehyde und dessen Substitutionsproducte, verwendet. 20 k Tetraamidoditolylphenylmethan werden allmählich in 15 k β-Naphtol, das auf 150° erhitzt ist, eingetragen. Unter Wasserabspaltung geht alles in Lösung. Man erwärmt zur Vollendung der Reaction auf 200°. Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht wie im Hauptpatent angegeben. — 20 k Pentaamidoditolylphenylmethan werden in 15 k auf 150° erhitztes β-Naphtol eingetragen und zur Vollendung der Reaction die Temperatur allmählich auf 250° gesteigert. Die erhaltene Schmelze wird in der im Hauptpatent angegebenen Weise aufgearbeitet. Die erhaltenen Farbstoffe unterscheiden sich durch etwas geringere Löslichkeit und etwas röthere Nüance von dem im Hauptpatent beschriebenen Amidotolunaphtacridin.

Verfahren zur Umwandlung von substituirten Amidobenzoylbenzoësäuren in Anthracenderivate der Société anonyme des matières colorantes et produits chimique de St. Denis (D. R. P. Nr. 108 837) besteht darin, dass man die Dimethylamido- oder die Diäthylamidobenzoylbenzoësäure mit Schwefelsäure auf 175° erhitzt. Man löst 1 Th. Dimethylamidobenzoylbenzoësäure in 5 bis 10 Th. concentrirter Schwefelsäure und erhitzt. Einige Minuten hindurch erhält man diese Lösung auf 175°; die Umwandlung in Dimethylamidoanthrachinon ist dann bewerkstelligt. Man isolirt den erhaltenen Körper, indem man diese Lösung in Wasser giesst und den gebildeten Niederschlag abfiltrirt. Das Dimethylamidoanthrachinon bildet sehr schöne rothe, bei 181° schmelzende Nadeln, die in heissem Alkohol löslich, in kaltem Alkohol aber wenig löslich sind. Es ist in Aether mit röthlich gelber Farbe löslich und in den aromatischen Kohlenstoffverbindungen mit gelber, schwach ins Grünlichgelbe spielender Farbe; in Wasser ist es äusserst wenig löslich, indessen aber genug, um Ausfärbungen machen zu können. Setzt man zu schwach angesäuertem, kochendem Wasser einige Tropfen einer alkoholischen Lösung von Dimethylamidoanthrachinon hinzu, so schlägt sich der Farbstoff fast vollständig im Zustand äusserst feiner Zertheilung nieder, derart, das ungebeizte Wolle, die man in diesem Augenblicke eintaucht, das Färbebad erschöpft und sich rasch in hell orangefarbener Nüance färbt. Die Lösung in concentrirter Säure ist grünlichgelb, durch Verdünnen wird ein rother Niederschlag gefällt. — Ersetzt man in diesem Beispiel die Dimethylamidobenzoylbenzoësäure durch die Diäthylamidobenzoylbenzoësäure, so erhält man das Diäthylamidoanthrachinon.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 114 197 führt man statt der substituirten Amidobenzoylbenzoësäuren die Aethylbenzylamidobenzoylbenzoësäure mit concentrirter Schwefelsäure bei 175° in das Aethylbenzylamidoanthrachinon über. Man löst 1 Th. Aethylbenzylamidobenzoylbenzoësäure in 5 bis 10 Th. concentrirter Schwefelsäure und erhitzt; sobald man die Temperatur von 175° erreicht hat, hält man sie einige Minuten hindurch auf dieser Höhe; nach dem Erkalten giesst man dann die Lösung in Wasser und filtrirt den gebildeten Niederschlag ab. Der so erhaltene Niederschlag ist das Aethylbenzylamidoanthrachinon, das rothe, bei 131° schmelzende Nadeln bildet, die in heissem Alkohol sehr löslich, in der Kälte aber viel weniger löslich sind. Die Verbindung ist in Wasser sehr wenig löslich, jedoch genügend, um Ausfärbungen machen zu können; er färbt Wolle sehr leicht in orangegelber Nüance. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb, sehr schwach grünlich, und wenn man diese Lösung mit Wasser verdünnt, so bildet sich ein orangerother Niederschlag.

Verfahren zur Umwandlung von substituirten Amidobenzylbenzoësäuren in substituirte Amidoanthrachinone derselben Société (D. R. P. Nr. 112 297) besteht darin, dass man die genannten Säuren zunächst mit concentrirter

Schwefelsäure und dann mit einem Oxydationsmittel behandelt. Man löst in 10 Th. concentrirter Schwefelsäure 1 Th. Dimethylamidobenzoësäure (Schmelzpunkt 173°) und erhitzt auf 80°; nach Verlauf von 25 bis 30 Minuten giesst man die so erhaltene grünliche Lösung in 15 Th. Wasser und oxydirt das gewonnene Anthranol mittels Eisenchlorids. Die zuerst intensiv violette Lösung entfärbt sich nach und nach, wobei sie einen sehr voluminösen, rothen Niederschlag gibt, gebildet durch eine Verfilzung von kleinen rothen Nadeln, die sich beim Kochen zu dickeren, sehr leicht zu trennenden Krystallen vereinigen. Diese rothen Krystalle bilden das Dimethylamidoanthrachinon, das bei 181° schmilzt und dessen chemische und Färbeeigenschaften in dem Pat. 108 837 beschrieben worden sind. — In diesem Beispiele kann man die Dimethylamidobenzoësäure durch die entsprechende Diäthylsäure ersetzen; man erhält dann das Diäthylamidoanthrachinon in Gestalt rother, bei 162° schmelzender Nadeln, das ebenfalls im Pat. 108 837 näher beschrieben ist.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 114 198 führt man statt der substituirten Amidobenzylbenzoësäuren die Aethylbenzylamidobenzylbenzoësäure durch auf einander folgende Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und einem Oxydationsmittel in Aethylbenzylamidoanthrachinon über. Man löst in 10 Th. concentrirter Schwefelsäure 1 Th. Aethylbenzylamidobenzylbenzoësäure und erhitzt auf 80°; nach Verlauf von 25 bis 30 Minuten giesst man die erhaltene Lösung in 16 Th. Wasser und oxydirt mit Eisenchlorid. Man erhält sogleich einen krystallinischen Niederschlag von Aethylbenzylamidoanthrachinon, das identisch ist mit dem nach Pat. 114 197 erhaltenen Product und dessen Eigenschaften dort beschrieben sind.

Verfahren zur Umwandlung von Diäthylamido-m-oxybenzylbenzoësäure in Diäthylamidooxyanthrachinonsulfosäure derselben Société (D. R. P. Nr. 112 913) besteht darin, dass man die erstere mit Schwefelsäure von 30proc. Anhydridgehalt behandelt. Man löst z. B. in 8 bis 10 Th. Schwefelsäure von 30proc. Anhydridgehalt 1 Th. Diäthylamido-m-oxybenzylbenzoësäure, wobei man dafür sorgt, dass eine zu grosse Temperaturerhöhung nicht eintritt; es entwickelt sich Schwefligsäure-Anhydrid und die Lösung nimmt schliesslich eine orangerothe Färbung an. Man giesst die Lösung auf Eis und sammelt den gebildeten Niederschlag. Die so erhaltene Diäthylamido-m-oxyanthrachinonsulfosäure krystallisirt in sehr feinen, röthlich braunen Nadeln; dieser Körper ist in Alkohol mit bräunlichrother Farbe löslich; in Benzol und Toluol, sowie in gewöhnlichem Aether ist er unlöslich. In neutralem, alkalischem oder saurem heissem Wasser ist er leicht löslich; in allen drei Fällen weist die Lösung dieselbe Nüance auf. Dieser Körper ist ein Farbstoff, der Wolle im sauren Bade färbt und eine weinrothe Nüance gibt; das Färbebad wird leicht erschöpft. Die Diäthylamidooxyanthrachinonsulfosäure löst sich in rauchender Schwefelsäure mit roth orangener Farbe, in Säure von 66° B. mit

schmutzig gelblich grüner Farbe und in verdünnter Säure mit braunrother Farbe.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Eosingruppe derselben Société (D. R. P. Nr. 108 838) besteht darin, dass man Lösungen von Fluoresceïn oder Chlorfluoresceïn in Alkalien oder Alkalicarbonaten bei Gegenwart von Halogen, insonderheit Brom oder Jod, der Elektrolyse unterwirft. 1 k Fluoresceïn wird in einer Lösung von 1 k Soda in 30 k Wasser gelöst und es wird 1 k Brom unter Umrühren eingetragen. Die Lösung wird sodann der Elektrolyse unterworfen, welche in einem mit Diaphragma versehenen Gefäss vorgenommen wird. Eine verdünnte Lösung von Natronlauge oder Soda dient als Kathodenflüssigkeit. Als Kathode verwendet man Eisenblech oder Eisendrahtnetz, als Anode Platindrahtnetz. Man elektrolysirt mit einer Stromstärke von 2 bis 3 Amp. auf 1 qm, während man die Flüssigkeit durch eine geeignete Vorrichtung in Bewegung hält. Je nach der Dauer der Elektrolyse ist man in der Lage, Töne vom Orangegelb bis zum bläulichen Roth zu erzielen. Man unterbricht die Elektrolyse, wenn die gewünschte Nüance erhalten ist. Die Flüssigkeit wird dann in bekannter Weise auf Eosin verarbeitet, welches in den meisten Fällen ohne weitere Reinigung in den Handel gebracht werden kann. — 1 k Fluoresceïn wird in einer Lösung von 1 k Soda in 30 k Wasser gelöst und es werden 1,5 k fein gemahlenes Jod eingetragen. Nachdem letzteres in Lösung gegangen, wird die Elektrolyse vorgenommen, wie oben ausgeführt ist. Durch Aufarbeitung der Lösung erhält man das volle, in bläulichrothen Tönen färbende Tetrajodfluoresceïn (Erythrosin). — Ersetzt man in den angeführten Beispielen das Fluoresceïn durch Di- und Tetrachlorfluoresceïn und verfährt wie dort angegeben, so erhält man bromirte und jodirte Di- und Tetrachlorfluoresceïne.

5. **Azofarbstoffe.** Die Darstellung beizenfärbender schwarzer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure gemäss Pat. 91 855 geschieht nach Angabe der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 110 619) unter Verwendung von Chlor-, Nitro- bez. Chlornitroderivaten des o-Amidophenols als Componenten. 14,5 k Naphtylamin werden in bekannter Weise diazotirt und die Diazolösung dann zu einer neutralen Lösung des Natriumsalzes von 24 k $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure gegeben. Nach beendeter Bildung des Monoazofarbstoffes versetzt man mit einer wässerigen Lösung von 55 k Soda. Alsdann fügt man die Diazoverbindung aus 4.6-Dichlor-o-amidophenol zu, welche in folgender Weise hergestellt wurde: 21,5 k Dichlor-o-amidophenol wurden in etwa 4 hl Wasser auf Zusatz von 22 k Salzsäure gelöst und bei etwa 5° durch Zugabe einer Lösung von 7 k Nitrit diazotirt, wobei sich die Diazoverbindung grösstentheils in bräunlichen Krystallen abschied. Man lässt diese Diazoverbindung zu dem Monoazofarbstoff einlaufen und rührt hierauf längere Zeit. Sobald die Combination beendet

ist, wärmt man auf etwa 60° an und salzt den Farbstoff aus. Er stellt in trockenem Zustande ein schwarzbraunes, bronzeglänzendes Pulver dar, welches sich in Wasser mit violettblauer Farbe löst. Auf Zusatz von Natronlauge nimmt diese Lösung eine blauere Farbe an. Der Farbstoff erzeugt auf Wolle in saurem Bade violettschwarze Töne, welche durch nachträgliches Chromiren in tiefschwarz übergehen und hierbei völlig säure-, alkali- und walkecht werden. — 15,5 k p-Nitro-o-amidophenol werden in 5 hl Wasser auf Zusatz von 44 k Salzsäure (12° B.) gelöst und durch Zusatz einer Lösung von 7 k Nitrit diazotirt. Gibt man nun diese Diazoverbindung zu dem Monoazofarbstoff, welcher aus α-Naphtylamin und $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure hergestellt ist, und verfährt im Uebrigen in ähnlicher Weise, wie dies im 1. Beispiel beschrieben wurde, so erhält man einen Disazofarbstoff, welcher Wolle in saurem Bade blauschwarz färbt und beim Nachchromiren echte tief grünschwarze Töne erzeugt. — Oder 20 k Pikraminsäure werden in etwa 20 hl Wasser und 60 k Soda heiss gelöst; man kühlt auf 10° ab, fällt mit 60 k Salzsäure aus und diazotirt mit einer Lösung von 7 k Nitrit. Die so erhaltene Diazoverbindung lässt man alsdann auf den Monoazofarbstoff aus α-Naphtylamin und $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure in sodaalkalischer Lösung einwirken. Der so erhaltene Disazofarbstoff ist in trockenem Zustande ein dunkelbraunes bronzeglänzendes Pulver, er löst sich mit violetter Farbe in Wasser, die auf Zusatz von Natronlauge blauer wird. Die Farbstoffsäure wird durch Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung des Farbstoffes als dunkelviolettes Pulver gefällt. Der erhaltene Disazofarbstoff färbt Wolle in saurem Bade schwarzviolett, durch nachträgliches Chromiren erhält man eine tief schwarzgrüne Färbung von bemerkenswerther Echtheit.

Verfahren zur Darstellung von Naphtophenazoniumverbindungen derselben Actiengesellschaft (D.R.P.Nr. 112116) besteht darin, dass Azokörper aus Methyl-phenyl-β-naphtylamin, Aethyl-phenyl-β-naphtylamin, Methyl-p-tolyl-β-naphtylamin und Aethyl-p-tolyl-β-naphtylamin oder deren Sulfosäuren mit verdünnten Mineralsäuren digerirt bez. erwärmt werden. 1 Th. des Farbstoffes, der aus diazotirter Sulfanilsäure und Phenyl-methyl-β-naphtylamin entsteht, wird mit 10 Th. heissem Wasser und 1 Th. conc. Salzsäure digerirt. Das entstandene Methyl-naphtophenazoniumchlorid geht mit gelber Farbe in Lösung. Man filtrirt von ausgeschiedener Sulfanilsäure und etwas Harz und fällt den neuen Farbstoff durch Chlorzink oder Kochsalz; er scheidet sich in Form orangefarbener Nädelchen aus, welche tannirte Baumwolle orangegelb färben. — Die Darstellung des Azokörpers und die Bildung des Azoniumringes lassen sich zu einer Operation vereinigen, wie in folgendem Beispiel gezeigt werden soll, bei welchem der Farbstoff aus dem Methyl-p-tolyl-β-naphtylamin als Ausgangsmaterial dient. — Oder 4,8 Th. Methyl-p-tolyl-β-naphtylamin werden in 100 Th. Alkohol und 3,5 Th. Schwefelsäure gelöst und mit der Diazolösung aus 3,5 Th. Sulfanilsäure und 35 Th. Wasser einen Tag digerirt. Zunächst bildet sich der Azo-

körper; er spaltet sich dann allmählich unter Bildung des Azoniumringes. Die entstehende Azoniumverbindung krystallisirt zum Theil, gemengt mit der regenerirten Sulfanilsäure, aus; der in der Lösung befindliche Theil wird gewonnen, indem die Lösung mit 2 bis 3 Vol. Wasser verdünnt, von geringen Mengen Harz abfiltrirt und mit Kochsalz und Chlorzink gefällt wird. Der Farbstoff färbt ähnlich wie derjenige des ersten Beispieles und zeigt das gleiche allgemeine Verhalten wie dieser Farbstoff. — Aehnliche Producte entstehen, wenn man in den vorstehenden Beispielen anstatt der Methylverbindungen die entsprechenden Aethylverbindungen anwendet. — Für die Darstellung von Azoniumverbindungen aus Sulfosäuren der Alkyl-phenyl- bez. -tolyl-β-naphtylamine werden folgende Beispiele gegeben. Die dabei zur Verwendung gelangende Methyl-p-tolyl-β-naphtylaminmonosulfosäure kann man darstellen durch Eintragen der Base in etwa das $2^1/_2$fache Gewicht rauchender Schwefelsäure boi etwa 30 bis 50° und darauf folgendes Erhitzen auf etwa 80°, bis eine Probe in stark verdünnter Natronlauge klar löslich ist; durch Ueberführen in das Kalksalz und Umsetzung mittels Soda erhält man das in Wasser leicht lösliche Natronsalz der Sulfosäure. — Der Azokörper aus Methyl-p-tolyl-β-naphtylaminsulfosäure und der Diazoverbindung des p-Nitranilins wird mit 2 Th. Schwefelsäure und 10 Th. Wasser bei 80° 12 Stunden digerirt. Aus der filtrirten Lösung wird durch Kochsalz die Azoniumsulfosäure in braunen Kryställchen gefällt, welche Wolle orange färben. Geht man bei dem Verfahren des vorstehenden 3. Beispieles von dem Azokörper aus, welcher aus Diazobenzolsulfosäure und der Methyl-p-tolyl-β-naphtylaminsulfosäure entsteht, so schliesst sich, falls bei der Herstellung des Farbstoffes eine genügende Menge freier Mineralsäure benutzt wird, die Bildung der Azoniumsulfosäure so unmittelbar an die Bildung des Azokörpers an, dass der letztere im Moment seines Entstehens sofort aufgespalten und in das Azoniumderivat verwandelt wird. — 2 Th. des Azokörpers aus Aethyl-p-tolyl-β-naphtylamin und Diazobenzolsulfosäure werden mit 20 Th. 50proc. Alkohol und 1 Th. Schwefelsäure unter Rückfluss gekocht, bis die Lösung gelb geworden. Darauf wird mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, filtrirt und aus der Lösung die Azoniumverbindung mit Kochsalz und Chlorzink gefällt. Diese besitzt die gleichen Eigenschaften wie das entsprechende Methylnaphtophenazoniumderivat.

Beizenfärbende Azofarbstoffe aus Pikraminsäure. Dieselbe Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 112819) hat gefunden, dass durch Combination von m-Toluylendiamin oder m-Phenylendiamin mit der diazotirten Pikraminsäure äusserst werthvolle Farbstoffe entstehen, welche auf chromgebeizter Wolle braune Nüancen von grosser Intensität und ausserordentlicher Licht- und Waschechtheit erzeugen. 22,1 k pikraminsaures Natron werden in der üblichen Weise mit 20 k Salzsäure von 1,16 spec. Gew. und 6,9 k Natriumnitrit diazotirt und die Diazolösung in eine wässerige Lösung von 12,2 k m-Toluylendiamin eingetragen. Nach mehrstündigem Rühren gibt man zu der Combination

5,3 k Soda, wärmt auf und salzt aus. Das so gebildete Natronsalz des Farbstoffes ist leicht löslich in heissem Wasser, sehr wenig in kaltem; die Farbe der Lösung ist rothgelb, Sodazusatz zur wässerigen Lösung macht deren Farbe etwas heller und stumpfer; Essigsäure bewirkt blauviolette Färbung und in concentrirter Farblösung Fällung des Farbstoffes. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Natronsalz leicht mit gelbrother Farbe, die auf Zusatz von viel Wasser schmutzig gelb und trübe wird. In verdünnter Schwefelsäure ist der Farbstoff sehr wenig mit hellgelbbrauner Farbe löslich. — Ersetzt man im vorstehenden Beispiele das m-Toluylendiamin durch die äquivalente Menge m-Phenylendiamin, so erhält man einen Farbstoff mit übereinstimmenden Eigenschaften.

Verfahren zur Darstellung schwarzer Beizenfarbstoffe derselben Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 113241) besteht darin, dass man diazotirte Pikraminsäure mit 1 Mol. α_1-Naphtylamin-β_2- oder β_4-monosulfosäure bez. einem Gemische dieser beiden Säuren combinirt und die so gewonnene Amidoazoverbindung nach vorausgegangener Diazotirung mit β-Naphtol combinirt. 22,1 k pikraminsaures Natrium werden in üblicher Weise diazotirt und die Diazoverbindung in essigsaurer Lösung mit 22,3 k α_1-Naphtylamin-β_2-monosulfosäure combinirt. Das entstehende Combinationsproduct, welches sich zum grössten Theile in Form eines schwarzen Niederschlages ausscheidet, wird nach beendigtem Zusammenschluss und event. vorherigen völligen Aussalzen am vortheilhaftesten von der Mutterlauge durch Filtration getrennt und alsdann nach Zusatz von Salzsäure mit einer Lösung von 7 k Nitrit in der Kälte diazotirt. Die Diazoverbindung scheidet sich als schmutziggrünschwarzer Niederschlag aus; sobald die Diazoverbindung fertig gebildet ist, lässt man sie in eine durch Natronlauge stets alkalisch gehaltene Lösung von 14,4 k β-Naphtol einlaufen. Die Farbstoffbildung wird durch fortgesetztes Rühren unterstützt und ist in der Regel ziemlich rasch beendet. Der Farbstoff scheidet sich zum grössten Theile als blaugrüner Niederschlag ab, welcher nach Beendigung der Combination abfiltrirt, gepresst und getrocknet wird. Er stellt in trockenem Zustande ein dunkelbraunes, metallglänzendes Pulver dar, welches in Wasser mit dunkel-violettblauer Farbe löslich ist; auf Zusatz von Natronlauge entsteht in diesen Lösungen ein dunkel-grünblauer Niederschlag, während durch Säurezusatz die freie Farbstoffsäure in Form dunkel-violettblauer Flocken gefällt wird. In Alkohol ist der Farbstoff nur wenig mit blauvioletter Farbe löslich; die Lösung desselben in conc. Schwefelsäure ist schwarzviolett gefärbt. Auf Wolle in saurem Bade erzeugt der Farbstoff schwarzviolette Töne; er besitzt die nicht vorauszusehende werthvolle Eigenschaft, beim nachträglichen Chromiren sehr kräftige, tiefschwarze Nüancen zu liefern, welche völlig wasch- und lichtecht sind. — Verwendet man an Stelle der α_1-Naphtylamin-β_2-monosulfosäure die α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, so erhält man einen Farbstoff, der dieselben physikalischen und werthvollen tinctoriellen Eigenschaften besitzt wie der oben

beschriebene Farbstoff. Man kann daher auch an Stelle der reinen α_1-Naphtylamin-β_2- bez. β_4-monosulfosäure das Gemisch dieser beiden Säuren bei der Herstellung der Farbstoffe benutzen.

Verfahren zur Darstellung bläulich rother, unlöslicher Farblacke aus dem durch Combination von diazotirter β_1-Naphtylamin-α_1-sulfosäure mit β-Naphtol entstehenden Farbstoff der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 112833) besteht darin, dass man entweder die Alkalisalze bez. das Ammoniaksalz desselben oder die freie Farbsäure in wässeriger Lösung bez. Suspension in der Hitze mit suspendirten Metalloxyden, -hydroxyden oder -carbonaten, oder aber mit Metallsalzlösungen behandelt. — Zur Herstellung von Lithographie-(Transparent-)Lack werden 1,1 Th. des Natronsalzes mit 100 Th. Wasser angeteigt, mit einer Lösung von 1 Th. krystallisirtem Chlorbaryum in 10 Th. Wasser versetzt, aufgekocht und dann 100 Th. einer 2,5proc. Thonerdepaste zugefügt. Man filtrirt ab, wäscht und trocknet. — Oder 1 Th. der freien Farbsäure (in Teigform) wird mit 100 Th. Wasser und einer Lösung von 1 Th. krystallisirtem Chlorbaryum in 10 Th. Wasser versetzt, aufgekocht und dann wie oben behandelt. — Zur Herstellung von Lithographie-(Deck-)Lack wird ein Gemisch aus 5 Th. der freien Farbsäure (in Teigform) mit einer Lösung von 5 Th. calcinirtem Glaubersalz in 300 Th. Wasser zum Kochen erhitzt und die kochende Lösung von 13,2 Th. krystallisirtem Chlorbaryum in 132 Th. Wasser langsam einfliessen gelassen. Man filtrirt alsdann ab, wäscht u. s. w. — Zur Herstellung von Lack für Buntpapier werden 10 Th. schwefelsaure Thonerde, gelöst in 100 Th. Wasser, mit einer 2,53 Th. Aetzkalk entsprechenden Menge Kalkmilch versetzt und hierauf 2 Th. freie Farbsäure, mit wenig Wasser angeschlemmt, zugegeben, zum Kochen erhitzt, filtrirt u. s. w. — In ganz ähnlicher Weise verfährt man bei Darstellung anderer Lacke, indem man an Stelle der vorstehend benutzten Kalk-, Baryt- und Thonerdesalze entsprechende Mengen anderer wasserlöslicher Metallsalze, z. B. Bleizucker, Zinkvitriol u. s. w. verwendet.

Verfahren zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 113891) besteht darin, dass man die Diazoverbindungen von Dehydrothioderivaten der Benzolreihe combinirt mit Nitro-m-phenylendiaminsulfosäure. 6,6 Th. Primulin werden in etwa 200 Th. kochenden Wassers gelöst und die erkaltete, mit 0,69 Th. Natriumnitrit versetzte Lösung unter Rühren einfliessen gelassen in ein Gemisch aus etwa 4,3 Th. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und 15 Th. Wasser. Nachdem keine Salpetrigsäurereaction mehr vorhanden ist, wird unter Rühren eingegossen in eine 50° warme, sodaalkalische Lösung von 2,5 Th. Nitro-m-phenylendiaminsulfosäure in etwa 75 Th. Wasser. Das Gemisch wird nun unter Rühren so lange auf 60 bis 65° erhitzt, bis klare Lösung eingetreten und keine unveränderte Diazoverbindung mehr nachweisbar ist. Hierzu sind in der Regel 4 bis 5 Stunden erforderlich. Man salzt aus, filtrirt, presst u. s. w. In ganz

gleicher Weise verfährt man bei der Darstellung der Combination mit anderen Verbindungen der Dehydrothiotoluidinklasse; man verwendet hierbei z. B. 3,1 Th. des Ammoniaksalzes der Dehydrothiotoluidinsulfosäure an Stelle der oben angegebenen Menge Primulin. — Die so erhaltenen Farbstoffe bilden braunrothe Pulver; sie sind schon in kaltem Wasser leicht löslich; auf Zusatz von Salzsäure entstehen gelblichrothe Niederschläge, beim Versetzen mit concentrirter Natronlauge liefert die wässerige Lösung der Primulincombination einen orangefarbenen, diejenige des Dehydrothiotoluidinfarbstoffes einen bräunlichrothen Niederschlag. Der mittels Primulin hergestellte Farbstoff färbt ein kräftigeres und röthlicheres Gelb als derjenige aus Dehydrothiotoluidinsulfosäure.

Verfahren zur Darstellung schwarzer Dis- bez. Trisazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure gemäss dem Verfahren des Patentes 91 855 derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 114 976) besteht darin, dass man in die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure einerseits (und zwar in die Amidoseite) die in dem Pat. 91 855 genannten Diazoverbindungen (mit Ausnahme derjenigen des α-Naphtylamins) oder die Diazoverbindungen der unter 3. genannten Basen, andererseits (in die Phenolseite) die Diazonaphtionsäure einführt. Beispiele:

1. Disazofarbstoff aus:
   1 Mol. Anilin,
   1 „ Naphtionsäure und
   1 „ $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.
   9,3 k Anilin werden diazotirt und mit
   23,9 „ $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure in saurer Lösung combinirt. Der Monoazofarbstoff wird durch
   48 „ calcinirte Soda (event. unter weiterem Zusatz von Wasser) in Lösung gebracht. In diese Lösung giesst man unter Rühren eine aus
   31,7 „ krystallisirtem Natriumnaphtionat,
   7,05 „ Natriumnitrit 98proc. und
   27 „ Salzsäure 32proc.

dargestellte Diazoverbindung. Der sich sofort bildende Disazofarbstoff wird nach dem Aufwärmen und nach Zusatz von Kochsalz abfiltrirt.

2. Disazofarbstoff aus:
   1 Mol. o-Nitranilin-p-sulfosäure,
   1 „ Anilin und
   1 „ $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.
   27,4 k o-nitranilin-p-sulfosaures Kali $C_6H_3(NH_2)(NO_2)SO_3K + H_2O$ (vgl. Beilstein, 3. Aufl., II, 575) werden mit
   28 „ Salzsäure 32proc. und
   7,05 „ Natriumnitrit 98proc. in üblicher Weise diazotirt. Die Diazoverbindung wird zu einer dünnen Paste, welche
   23,9 „ freie $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure in feiner Vertheilung enthält, hinzugefügt. Man rührt, bis die Bildung des Monoazofarbstoffs beendet ist, und trägt hierauf
   48 „ calcinirte Soda ein. In die entstandene Lösung des Monoazofarbstoffs lässt man unter Rühren eine in bekannter Weise aus
   9,3 „ Anilin,
   28 „ Salzsäure 32proc.,
   7,65 „ Natriumnitrit 98proc. dargestellte Diazobenzolsulfosäurelösung einlaufen.

Der sich rasch bildende Disazofarbstoff wird nach dem Aufwärmen durch Kochsalz abgeschieden.

3. Disazofarbstoff aus:

1 Mol. Sulfanilsäure,
1 „ o-Nitranilin und
1 „ $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.

Der in bekannter Weise durch Combination von Diazobenzolsulfosäure aus
19,5 k sulfanilsaurem Natron (rein und wasserfrei) mit
23,9 „ $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure (wasserfrei) in saurer Lösung erhaltene Monoazofarbstoff wird durch Ueberführung in das Natronsalz gelöst. Unter Rühren lässt man in diese Lösung eine o-Nitrodiazobenzollösung einlaufen, welche erhalten wurde aus
13,8 „ o-Nitranilin,
35 „ Salzsäure (32proc. HCl enthaltend) und
7,05 „ Natriumnitrit 98proc. und zu der man vor der Anwendung eine Lösung von
40 „ krystallisirtem Natriumacetat gab. Die Combination verläuft rasch. Man erwärmt hierauf auf etwa 70 bis 80° und fällt den Disazofarbstoff durch Kochsalz.

Nach dem ferneren Zusatzpat. Nr. 116 349 besteht das Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Trisazofarbstoffs aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure gemäss dem Verfahren der Patente 91 855 und 114 976 darin, dass man in das Molecül der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure 1 Mol. Diazosulfanilsäure in die Amidoseite und 1 Mol. der Diazoverbindung des o-Amidoazotoluols in die Phenolseite einführt.

Verfahren zur Herstellung grüner oder blauer bis schwarzer Farbstoffe derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 114 906) besteht darin, dass man statt 2 Mol. der im Hauptpat. 71 199 und 1. Zusatz 81 241 angegebenen Diazoverbindungen mit $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2- oder α_3-monosulfosäure zu combiniren, hier Diazoprimulin mit in saurer Lösung hergestellten Monoazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2- oder α_3-monosulfosäure combinirt. — Der aus 14,3 Th. α-Naphtylamin und 26,1 Th. $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-α_2-sulfosauren Natrons nach bekannter Methode in saurer Lösung hergestellte Monoazofarbstoff wird in 10 hl Wasser suspendirt. Hierzu fügt man 50 Th. calcinirter Soda, wodurch der ausgeschiedene Monoazofarbstoff mit rother Farbe gelöst wird, und lässt dann die aus 7 Th. Natriumnitrit, einer dieser Nitritmenge entsprechenden Menge Primulin und 29 Th. Salzsäure 30proc. in bekannter Weise erhaltene Diazoverbindung unter Rühren einlaufen. Wenn die Combination beendet ist, wärmt man auf, fügt die zur Ausfällung des Disazofarbstoffes nöthige Menge Kochsalz zu, filtrirt, presst den Rückstand und trocknet ihn. — Die Combination mit α-Naphtylamin kann statt in mineralsaurer auch in essigsaurer Lösung ausgeführt werden, andererseits geht die Bildung des Disazofarbstoffes auch in essigsaurer Lösung vor sich. Der so erzeugte Farbstoff färbt Wolle schwarz mit grünlichem Schein. — Das Verfahren der Erzeugung des Farbstoffes auf der Faser besteht darin, dass man das in bekannter Weise auf die Faser gebrachte Primulin durch Einwirkung von Nitrit diazotirt und hierauf

in ein Entwickelungsbad bringt, in welchem ein geeigneter Monoazofarbstoff einer $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α-monosulfosäure in möglichst wenig Alkali gelöst sich befindet. Je nach der Art und Menge des zur Combination verwendeten Materials entstehen grüne bis grünschwarze und blaue bis tiefschwarze Färbungen, welche durch Reibechtheit sowie Echtheit gegen Seife, Chlor und Säure ausgezeichnet sind. — Zur Erzeugung des Schwarz auf der Faser wird eine in bekannter Weise hergestellte 4proc. Färbung von Primulin auf Baumwolle nach bekannter Methode diazotirt. 10 k der so präparirten Waare (Trockengewicht) werden hierauf in ein Entwickelungsbad eingeführt, welches hergestellt ist durch Lösen von 3,0 k eines aus 1 Mol. Diazoverbindung des p-Dichloranilins und 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure in saurer Lösung hergestellten Monoazofarbstoffes in 0,810 k Natronlauge 40° B. und 150 *l* Wasser. Man zieht eine Stunde um, spült und trocknet.

Nach dem ferneren Zusatzpat. Nr. 116 414 hat sich gezeigt, dass auch die (in bekannter Weise auf der Faser fixirte) Diazoverbindung des Primulins zur Erzeugung derartiger schwarzer Disazofarbstoffe geeignet ist, wenn man dieselbe mit neutralen oder schwach alkalischen Lösungen der genannten oder auch der isomeren $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure zusammenbringt. Ueberraschend ist, dass hier die Bildung von Disazofarbstoff eintritt, da die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure mit dem auf der Faser fixirten Diazoprimulin unter Umständen zur Einwirkung gelangt, welche für die Bildung von Disazofarbstoff vollständig ungeeignet erscheinen. Denn beim Eintauchen des mit Disazoprimulin beladenen Stoffs in die Lösung der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure befindet sich letztere naturgemäss in einem gewaltigen Ueberschuss gegenüber Diazoprimulin. Trotzdem aber greift das letztere schneller zum zweiten Mal in den von ihm im ersten Moment gebildeten ungelösten Monoazofarbstoff ein, als in ein neues Molecül des ursprünglichen in Lösung befindlichen Entwicklers. Bei Anwendung der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure entsteht eine blauschwarze Färbung, während die isomere α_3-Säure einen mehr violettschwarzen Ton veranlasst. Derartige Effecte sind bei Verwendung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure an Stelle der genannten Monosulfosäuren zu Folge der geringen Reactionsenergie jener Säure nicht entfernt erreichbar. — Z. B. wird eine in bekannter Weise hergestellte, etwa 4proc. Färbung von Primulin auf Baumwolle nach bekannter Methode diazotirt. 10 k der so präparirten Waare (Trockengewicht) werden hierauf in ein Entwickelungsbad eingeführt, welches hergestellt ist durch Lösen von 1,8 k $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure in 0,9 k Natronlauge 40° B. und 150 *l* Wasser. Man zieht eine Stunde um, spült gut und trocknet.

Verfahren zur Erzeugung blauer oder blaugrüner bis schwarzer Farben auf Baumwolle und Seide der Bad. Fabrik (D.R.P. Nr. 116 676) besteht darin, dass man unter Benutzung der Verfahren der Pat. 71 199, 81 241 und 91 855 1. die durch Einwirkung der Diazoverbindungen von Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin,

p-Anisidin, α-Naphtylamin oder p-Nitranilin auf $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure oder $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure entstehenden, auf die Faser gedruckten oder geklotzten Monoazofarbstoffe durch Einwirkung der Diazoverbindungen der unter 2. genannten, mit elektronegativen Gruppen substituirten Basen (ausgenommen p-Nitranilin) in Disazofarbstoffe überführt; 2. die durch Einwirkung der Diazoverbindungen des β-Naphthylamins, des o- und m-Nitranilins und der Nitroderivate des o- und p-Toluidins, der Nitronaphtylamine $\alpha_1\alpha_2$ und $\alpha_1\alpha_3$, der Nitroamidophenoläther $OR:NO_2:NH_2 = 1:3:4$, des Dinitroanilins $NH_2:(NO_2)_2 = 1:2:4$. der Pikraminsäure, der Dichloraniline, der Trichloraniline $NH_2:Cl_3 = 1:2:4:5$ und $1:2:4:6$, des Dichlor-α-Naphtylamins $NH_2:Cl_2 = \alpha_1\beta_1\alpha_2$, des Dichlor-$\beta$-Naphtylamins $NH_2:Cl_2 = \beta_1\alpha_1\alpha_4$, der Dibromaniline $NH_2:Br_2 = 1:2:4$ und $1:2:5$, des symmetrischen Tribromanilins, des Dibromamidophenoläthers $OR:NH_2:Br_2 = 1:4:2:6$, des Dibrom-α-naphtylamins $NH_2:Br_2 = \alpha_1\beta_1\alpha_2$, des Chlornitranilins $NH_2:NO_2:Cl = 1:2:4$ und des Bromnitranilins $NH_2:NO_2:Br = 1:2:4$ auf die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure und $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure entstehenden, auf die Faser gedruckten oder geklotzten Monoazofarbstoffe durch Einwirkung der Diazoverbindungen der unter 1. und 2. genannten Basen oder mit p-Nitranilin in Disazofarbstoffe überführt; 3. die durch Einwirkung von Diazoverbindungen der unter 1. genannten Basen auf die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure oder $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure entstehenden, auf die Faser geklotzten oder gedruckten Monoazofarbstoffe, durch Einwirkung der Nitrosaminsalze oder der freien Nitrosamine einer der unter 2. genannten Basen nach Maassgabe des durch Anspruch 1 des Pat. 81 791 geschützten Verfahrens in die Disazofarbstoffe überführt; 4. die durch Einwirkung von Diazoverbindungen der unter 2. genannten Basen auf die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure oder $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure entstehenden, auf die Faser geklotzten oder gedruckten Monoazofarbstoffe durch Einwirkung der Nitrosaminsalze oder der freien Nitrosamine einer der unter 1. und 2. genannten Basen, nach Maassgabe des durch Anspruch 1 des Pat. 81 791 geschützten Verfahrens in Disazofarbstoffe überführt. — Es werden z. B. 400 g des aus 1 Mol. der Diazoverbindung des p-Dichloranilins und 1 Mol. der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure in saurer Lösung dargestellten Farbstoffes unter Zusatz von 40 g Aetznatron in 10 *l* Wasser gelöst, mit dieser Lösung wird der zu färbende Stoff geklotzt. Nach dem Trocknen führt man denselben durch eine etwa 2proc. Lösung von essigsaurem p-Dichlordiazobenzol, wobei fast augenblicklich die Bildung des schwarzen Disazofarbstoffes vor sich geht; man spült, seift und trocknet. Die Färbung ist tief schwarz, bei schwächeren Präparationen werden graublaue Töne erhalten. — Ein mehr grünstichiges Schwarz erhält man, wenn man statt des oben angeführten Farbstoffes 350 g des aus 1 Mol. Diazobenzol und 1 Mol. der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure entstehenden Farbstoffes verwendet und im Uebrigen verfährt wie oben an-

gegeben. Ein noch mehr grünstichiges Schwarz wird erhalten, wenn man den mit einem der beiden Farbstoffe präparirten Stoff durch die Diazolösung des p-Nitranilins zieht, wobei schwächere Präparationen grünblaue Töne liefern. Die Diazoverbindung des Metanitranilins wiederum gibt einen weniger grünstichigen Ton. — 400 g des aus 1 Mol. der Diazoverbindung des p-Dichloranilins und 1 Mol. der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure in saurer Lösung dargestellten Farbstoffes werden unter Zusatz von 40 g Aetznatron in 10 *l* Wasser gelöst; hierzu gibt man 200 g Paranitrophenylnitrosamin und klotzt die so erhaltene Lösung auf Baumwollstoff. Nach dem Trocknen lässt man den gefärbten Stoff 12 Stunden an der Luft hängen, spült, seift und trocknet. Die erzielte Färbung ist grünschwarz. — Ersetzt man in diesen Beispielen die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure durch die isomere $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure, so erhält man in allen Fällen röthere bez. weniger grünstichige Farbentöne, als die entsprechenden Combinationen der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure zeigen, wie dies schon im Pat. 91 855 als durchgehender Unterschied für die Farbstoffe der beiden isomeren Säuren angegeben ist.

Zur Herstellung primärer Azofarbstoffe wird nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 108 848) 1 Th. gut getrockneter Amidonaphtolmonosulfosäure ohne äussere Abkühlung in 5 Th. gewöhnlicher Schwefelsäure eingerührt. Die Monosulfosäure geht anfänglich in Lösung, nach einiger Zeit scheidet sich die entstandene Disulfosäure krystallinisch ab. Die Masse wird auf Eis gegossen, durch Zusatz von heissem Wasser alles gelöst und die Disulfosäure aus der heissen Lösung durch Zusatz von Kochsalz in Kryställchen abgeschieden. Die so dargestellte Amidonaphtoldisulfosäure B (bez. ihr saures Natronsalz) ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich, sehr schwer löslich in 20proc. Schwefelsäure. Die alkalische Lösung fluorescirt stark violett. Die Diazoverbindung bildet hellgelbe, ziemlich schwer lösliche Blättchen. Durch Erhitzen mit 20proc. Schwefelsäure auf 200°, besser durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bei 140° wird unter Abspaltung der eingeführten Sulfogruppe $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure regenerirt. Beim Erhitzen mit Wasser in neutraler Lösung auf 200° entsteht $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β_2-sulfosäure. — Die B-Säure zeigt nun eine ganz ausserordentlich grosse und aus ihrer Constitution nicht zu folgernde Tendenz, sich mit mehreren Molecülen eines Diazokörpers zu vereinigen, und unterscheidet sich dadurch vortheilhaft von der isomeren $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$- oder -$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure. Bei letzteren beiden Säuren hat bis jetzt nur ein Arbeiten in erst saurer, dann alkalischer Lösung zum Ziel geführt. Dagegen vereinigt sich die B-Säure auch mit mehreren Molecülen von Diazokörpern in ganz alkalischer Lösung, was weder bei der $\beta_2\beta_3$- noch bei der $\alpha_2\beta_3$-Disulfosäure mit Erfolg durchführbar ist; und auch beim Arbeiten in ganz saurer oder abwechselnd saurer und alkalischer Lösung verläuft die Reaction unter Anwendung der B-Säure in vielen Fällen glatter, wie mit den isomeren

Säuren. — Die Verwendung ganz alkalischer Lösungen ermöglicht ein sehr rasches Arbeiten, da die Kuppelungen sich unter solchen Umständen fast momentan vollziehen; die Ausbeuten an Disazofarbstoff sind vielfach bedeutend bessere; man kann endlich die einfachsten und billigsten Amine (Anilin, α-Naphtylamin, Naphtionsäure), welche speciell bei der H-Säure keine oder nur ganz schlechte Resultate liefern, bei der B-Säure vortheilhaft verwenden. Die aus der B-Säure erhaltenen Disazofarbstoffe färben die Wolle durchweg in stark grünen Tönen. Starke Ausfärbungen erscheinen schwarz mit grüner Uebersicht. Isomerieen je nach Art der Kuppelung oder je nach der Reihenfolge der Einführung der Componenten konnten nur in vereinzelten Fällen festgestellt werden. Es werden z. B. 14,3 k α-Naphtylamin in der üblichen Weise diazotirt. Die Diazolösung fliesst langsam unter Rühren zu einer soda-alkalisch gehaltenen, mit Eis gekühlten Lösung von 34 k B-Säure (saures Natronsalz). Die Bildung des Monoazofarbstoffes erfolgt momentan; er scheidet sich bei einem Flüssigkeitsquantum von etwa 20 hl zum Theil aus, geht aber auf Zusatz von 40 k Natronlauge von 30 Proc. mit roth-violetter Farbe in Lösung. Man lässt nun ebenfalls unter Rühren und Kühlen mit Eis die Diazoverbindung aus 9,3 k Anilin langsam einfliessen. Die Farbe der Lösung schlägt sofort nach Blau um; nach kurzer Zeit ist kein Anilin mehr nachweisbar. Man kocht auf, stumpft zweckmässig die angewendete Natronlauge durch Salzsäure ab und salzt aus. In analoger Weise wird unter Anwendung anderer Diazoverbindungen, z. B. derjenigen von p-Toluidin, Sulfanilsäure, Metanilsäure, Naphtionsäure, p-Nitranilin, verfahren. Im Allgemeinen ist es rathsam, wenn der Monoazofarbstoff sich aus der soda-alkalischen Lösung abscheidet, denselben vor der weiteren Kuppelung durch Zusatz von etwas Aetzalkali in Lösung zu bringen, so wie oben angegeben ist. In einigen Fällen empfiehlt es sich, zur völligen Reindarstellung des Disazofarbstoffes denselben aus schwach salzsaurer Lösung abzuscheiden bez. auszusalzen. — Oder 6,8 k B-Säure werden in 2 hl Wasser und 20 k Natriumacetat gelöst. Die Lösung wird unter gutem Rühren in der Kälte mit der aus 3,4 k Sulfanilsäure hergestellten Diazoverbindung versetzt. Man erhält sofort eine rothe Lösung des Monoazofarbstoffes (etwa 450 *l*). Man setzt dann weiter die aus 2,8 k p-Nitranilin bereitete Diazolösung zu. Nach etwa 6stündigem Rühren ist kein p-Nitrodiazobenzol mehr nachweisbar. Der Disazofarbstoff ist in blauen Flocken ausgeschieden; er wird durch Aufkochen und Aussalzen (zweckmässig aus schwach salzsaurer Lösung) isolirt. — Aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$- oder -$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure entsteht bei analoger Arbeitsweise nur spurenweise Disazofarbstoff. — Statt Sulfanilsäure an erster Stelle kann z. B. Metanilsäure, statt p-Nitranilin an zweiter Stelle z. B. Anilin, Sulfanilsäure, Metanilsäure, Naphtionsäure verwendet werden. — 3,4 k B-Säure werden in 2 hl Wasser und 6 k Natriumacetat gelöst. Die Lösung wird unter gutem Rühren in der Kälte mit der aus 2,3 k Naphtionsäure hergestellten Diazoverbindung versetzt. Man erhält sofort eine blaurothe Lösung des Monoazofarbstoffes

(etwa 600 *l*). Man versetzt die mit Soda alkalisch gehaltene Lösung unter Rühren und Kühlen mit Eis allmählich mit der aus 0,93 k Anilin bereiteten Diazolösung. Die Farbe schlägt sofort nach Blau um. Nach kurzem Stehen ist auch die zweite Diazoverbindung verschwunden. Der Disazofarbstoff wird durch Aussalzen in der Hitze (zweckmässig aus schwach salzsaurer Lösung) isolirt. Ein gleiches Resultat erhält man z. B. bei Verwendung von diazotirter β-Naphtylamin-β_3-sulfosäure an erster und der Diazoverbindung von Sulfanilsäure oder Naphtionsäure an zweiter Stelle. Aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$- oder $\alpha_2\beta_3$-disulfosäure entsteht bei analoger Arbeitsweise nur wenig oder kein Disazofarbstoff.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 110 085) besteht darin, dass die Tetrazoderivate der Zwischenkörper aus 1 Mol. p-Diamidodiphenylamin bez. 1 Mol. p-Phenylendiamin und 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure combinirt werden mit 2 Mol. m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, m-Amidophenol, α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure, Resorcin. 20 k p-Diamidodiphenylamin werden diazotirt, die Tetrazoverbindung wird rasch mit einer alkalischen Lösung von 24 k γ-Amidonaphtolsulfosäure vermischt. Es entsteht hierbei sofort ein schwarz gefärbter Niederschlag. Nachdem mit Salzsäure angesäuert ist, gibt man eine Lösung von 7 k Nitrit hinzu und lässt einige Stunden stehen. Die gebildete Tetrazoverbindung wird in eine alkalische Lösung von 22 k m-Phenylendiamin eingetragen. Nach 12 Stunden wird der schwer lösliche ausgeschiedene Farbstoff abfiltrirt. Er färbt ungebeizte Baumwolle schwarz. — Oder: 15 k Acet-p-phenylendiamin werden diazotirt und mit 24 k γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung verbunden, die Acetylgruppe wird durch Kochen mit Lauge in bekannter Weise verseift. Zu der Lösung des so erhaltenen Productes werden 14 k Nitrit hinzugegeben und dann stark mit Salzsäure angesäuert. Die Tetrazoverbindung geht hierbei grossentheils mit rother Farbe in Lösung. Man combinirt hierauf in alkalischer Lösung mit 23 k Resorcin. Der erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle tiefschwarz. — Wird an Stelle von Phenylendiamin oder Resorcin in diesen Beispielen m-Toluylendiamin, m-Amidophenol, α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure verwendet, so erhält man ebenfalls schwarz färbende Farbstoffe.

Beizenfärbende Azofarbstoffe erhält man nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 110 618) aus Trioxynaphtalin. Wird die durch Verschmelzen der β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure mit Alkalien erhältliche $\beta_1\beta_2\alpha_4$-Trioxynaphtalin-β_3-sulfosäure mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren auf höhere Temperaturen erhitzt, so entsteht ein Trioxynaphtalin, welches die Constitution:

OH

—OH
—OH

besitzt. Der hervorragende Werth dieses Körpers besteht darin, dass er mit Diazokörpern derart verbunden werden kann, dass die Azogruppe ausschliesslich in diejenige Hälfte beider Naphtalinkerne tritt, welche die beiden Hydroxylgruppen nicht enthält, wobei die beiden in Orthostellung stehenden β-Hydroxylgruppen an der chromophoren Bindung unbetheiligt und somit befähigt bleiben, mit Metallsalzen Lacke zu bilden. Wenn man z. B. Diazobenzol am besten in schwach essigsaurer Lösung auf das Trioxynaphtalin einwirken lässt, so erhält man einen schwer löslichen, auf Beizen ziehenden braunen Farbstoff, der völlig den Alizarinfarbstoffen ebenbürtig ist, sich ganz wie diese verhält und sich z. B. auf chromgebeizter Baumwolle oder Wolle völlig echt fixirt. Die Färbungen sind vollkommen gleichmässig, säure-, decatur- und lichtecht. Azofarbstoffe mit solchen Eigenschaften waren bisher nicht bekannt. Die Natur des zur Combination verwendeten Diazokörpers spielt selbstverständlich eine wesentliche Rolle in Bezug auf Nüance und Löslichkeit. Dabei hat es sich gezeigt, dass auf Baumwolle im Allgemeinen nur die Farbstoffe aus unsulfirten Diazokörpern und Diazocarbonsäuren vollständig echte Färbungen ergeben, während auf Wolle auch je nach der Moleculargrösse der Componente das Vorhandensein von einer und bisweilen auch zwei Sulfogruppen der Walkechtheit nicht oder wenig schadet, da ihre löslichmachende Wirkung durch die energisch fixirende Kraft der lackbildenden Hydroxylgruppen ausgeglichen wird. Das Verfahren beschränkt sich daher nicht auf die Auswahl bestimmter Componenten, sondern ist ein ganz allgemeines. — Z. B. werden 13,8 k m-Nitranilin diazotirt und in die mit überschüssigem Acetat versetzte Lösung von 18 k $\beta_1\beta_2\alpha_4$-Trioxynaphtalin eingetragen. Es beginnt sofort die Farbstoffausscheidung. Nach 12 Stunden wärmt man auf etwa 50° an, neutralisirt mit etwas Soda und bewirkt die völlige Abscheidung durch Zusatz von Kochsalz. Der Farbstoff wird am besten in Pastenform verwendet. Er löst sich in Soda leicht mit violettrother Farbe. Auf Baumwolle, die mit Chrom- oder Eisensalzen gebeizt ist, erhält man echte braune Färbungen. Ebenso auf chromgebeizter Wolle; oder: 22,4 k Naphtionsäure werden diazotirt und in die mit überschüssigem Natriumacetat versetzte Lösung von 18 k $\beta_1\beta_2\alpha_4$-Trioxynaphtalin eingetragen. Nach 12 Stunden wärmt man auf 50° an und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus. Er ist in heissem Wasser leicht mit dunkelrother Farbe löslich. Auf Zusatz von Soda wird die Farbe der Lösung violett. Auf gebeizter Baumwolle und Wolle erhält man echte dunkelbraune Färbungen. — In analoger Weise werden die anderen Monoazofarbstoffe erhalten. Charakteristische Vertreter der neuen Farbstoffgruppe sind die folgenden: siehe Tabelle S. 235.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 110 618 lassen sich an Stelle von einfachen Diazokörpern auch die Diazoderivate der Amidoazokörper zu werthvollen Combinationen mit dem $\beta_1\beta_2\alpha_4$-Trioxynaphtalin verwenden. Durch die Häufung der Azogruppen kann man dann die Tiefe der Farbstoffe steigern und bis zu schwarzen Nüancen gelangen. 9,3 k Anilin

Farbstoff aus	Färbung auf: chrom-gebeizter Wolle	Wolle nach-chromirt	chrom-gebeizter Baumwolle
Anilin	braun	braun	braun
o-Toluidin	gelbbraun	dunkelbraun	braun
p-Toluidin	braun	dunkelbraun	dunkelbraun
Xylidin	braun	gelbbraun	rothbraun
o-Nitranilin	rothbraun	braun	rothbraun
m-Nitranilin	braun	gelbbraun	braun
p-Nitranilin	dunkelbraun	dunkelbraun	rothbraun
Nitrotoluidin	gelbbraun	gelbbraun	gelbbraun
Sulfanilsäure	braun	braun	rothbraun
Toluidinsulfosäure	braun	dunkelbraun	braun
o-Chloranilin	gelbbraun	gelbbraun	braun
m-Chloranilin	braun	braun	braun
p-Chloranilin	braun	braun	braun
Acet-p-phenylendiamin	rothbraun	braun	braun
Acet-m-phenylendiamin	rothbraun	braun	braun
m-Amidobenzoësäure	rothbraun	braun	rothbraun
p-Amidobenzoësäure	rothbraun	braun	rothbraun
p-Amidophenol	gelbbraun	braun	braun
Amidosalicylsäure	dunkelbraun	braun	violettbraun
Pikraminsäure	schwarzviolett	braunschwarz	schwarzviolett
α-Naphtylamin	braun	braun	braun
β-Naphtylamin	rothbraun	braun	rothbraun
Naphtionsäure	rothbraun	dunkelbraun	rothbraun
$\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure	rothbraun	dunkelbraun	braun
$\beta_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure	rothbraun	dunkelbraun	rothbraun

werden diazotirt und die Diazoverbindung mit der Lösung von 22,4 k $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure zusammengebracht. Die resultirende Amidoazosulfosäure wird in bekannter Weise diazotirt, die ausgeschiedene Diazoverbindung abfiltrirt und in die mit Acetat versetzte Lösung von 18 k Trioxynaphtalin eingetragen. Der Farbstoff bildet sich sofort. Er färbt chromgebeizte Wolle tief violettschwarz. In analoger Weise lassen sich auch andere secundäre Disazofarbstoffe darstellen; als charakteristisch sind zu nennen:

Farbstoff aus	Färbung auf: chrom-gebeizter Wolle	Wolle nach-chromirt	chrom-gebeizter Baumwolle
Amidoazobenzol	schwarz	braun	braunviolett
Amidoazotoluol	braunviolett	braun	braunviolett
Benzol-azo-$\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure	violettschwarz	braunschwarz	schwarzviolett

Azofarbstoffe aus Nitrodiazonaphtolsulfosäure. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 111 933) lässt sich die Diazoverbindung der im Pat. 110 369 beschriebenen Nitro-β_1-amido-β_2-naphtol-β_3-sulfosäure mit Phenolen und Aminen zu einer Reihe neuer, sehr werth-

voller Azofarbstoffe vereinigen. Diese zeigen die Eigenschaft, durch eine Nachbehandlung auf der Faser mit Bichromaten vollständig walkecht fixirt zu werden. Die so erhaltenen Färbungen sind hervorragend lichtecht. Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Gleichmässigkeit, mit der die Farbstoffe auf die Faser ziehen. Je nach der Wahl des Einwirkungsobjects sind die Azoderivate der Nitrodiazonaphtolsulfosäure in Nüance und Löslichkeit verschieden. Besonders schöne violette, bei der Nachchromirung in grün umschlagende Farbstoffe werden bei Anwendung von Periamidonaphtolsulfosäuren erhalten. Dunkelbraune Farbstoffe entstehen aus den m-Diaminen der Benzolreihe. 32,2 k Nitro-β_1-amido-β_2-naphtol-β_3-sulfosäure werden mit der entsprechenden Menge Alkali in etwa 2 hl Wasser gelöst, dann gibt man 7 k Nitrit hinzu und kühlt auf 0°. Man lässt diese Lösung alsdann in 34 k Salzsäure von 21° B., die zuvor mit etwas Eis versetzt ist, einfliessen. Sobald die Diazotirung beendet, lässt man die Lösung in eine überschüssiges Acetat enthaltende Lösung von 26 k $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol α_2-sulfosaurem Natron einlaufen. Nach 12 Stunden wird mit Soda alkalisch gemacht und der fertige Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt. Er färbt Wolle direct violett; bei der Nachchromirung geht die Farbe in dunkelgrün über. — Oder: 32,2 k Nitro-β_1-amido-β_2-naphtol-β_3-sulfosäure werden, wie im 1. Beispiel angegeben, diazotirt und die Diazolösung in die mit etwa 40 k Acetat versetzte Lösung von 11 k m-Phenylendiamin bei etwa 0° eingetragen. Der Farbstoff scheidet sich sofort ab. Nach 12 Stunden wärmt man auf 50 bis 60° an und macht alsdann durch Zusatz von Soda alkalisch. Der Farbstoff geht mit dunkelbrauner Farbe in Lösung. Man salzt aus, filtrirt und trocknet. Auf Wolle färbt der Farbstoff in saurem Bade direct ein bräunliches Orange. Durch Nachchromiren erhält man eine dunkelbraune Färbung von hervorragender Echtheit. — In analoger Weise erhält man Farbstoffe aus anderen Componenten. Eine Reihe besonders wichtiger Combinationen ist in folgender Tabelle charakterisirt:

Farbstoff aus:	färbt Wolle direct:	chromirt:
α-Naphtylamin	violettbraun	schwarzolive
α-Naphtylamin-β-sulfosäure (Cleve)	rothbraun	schwarzviolett
β-Naphtylamin	braunroth	violettschwarz
α-Naphtol	violettbraun	dunkelbraun
β-Naphtol	dunkelbordeaux	schwarz
β_1-β_3-Naphtolsulfosäure	schwarzviolett	schwarz
β_1-β_4-Naphtolsulfosäure	schwarzviolett	schwarz
β-Naphtoldisulfosäure R	violett	violettgrau
γ-Amidonaphtolsulfosäure	violettschwarz	schwarz
α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure	blauschwarz	dunkelgrün
α_1-α_4-Amidonaphtol-β_1-α_2-disulfosäure	schwarzblau	dunkelgrün
α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure	schwarzviolett	dunkelgrün
α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_2-β_3-disulfosäure	violett	grauschwarz
m-Phenylendiamin	gelbbraun	schwarzbraun
m-Toluylendiamin	röthlich braun	schwarzbraun
m-Amidophenol	gelbbraun	dunkelbraun

Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 111 744) lässt sich das Tolidin ersetzen durch Benzidin und Dianisidin. Die auf diese Weise aus den Tetrazoverbindungen dieser Basen erhaltenen Farbstoffe theilen die werthvollen Eigenschaften des in dem Hauptpatente beschriebenen Productes und unterscheiden sich von ihm nur dadurch, dass der vom Dianisidin abgeleitete Farbstoff eine mehr blauschwarze, der mittels Benzidin hergestellte eine mehr violettschwarze Nüance zeigen. Der Farbstoff zeichnet sich durch seine Säureechtheit, namentlich auch gegenüber dem analog gebauten Farbstoff des Pat. 108 215 aus und kann daher für die Zwecke der Halbwollfärberei, wobei häufig Nachfärben der Wolle in saurem Bade erforderlich ist, vortheilhaft verwendet werden.

Nach dem ferneren Zusatzpat. Nr. 112 218 wurde gefunden, dass sich das m-Toluylendiamin ersetzen lässt durch m-Phenylendiamin und Resorcin. Die auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe besitzen gleichfalls die werthvollen Eigenschaften der in den obengenannten Patenten beschriebenen Producte und unterscheiden sich von diesen nur durch eine etwas grauere Nüance. Das Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffe schliesst sich völlig dem im Pat. 108 215 beschriebenen an. 21,4 k Tolidin werden mit 14 k Nitrit tetrazotirt und in die mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 32 k β_1-Amido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure bei 0° eingetragen. Man versetzt dann mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, gibt noch 30 k Salzsäure 21° B. hinzu und hierauf 7 k Nitrit. Sobald die Bildung des Tetrazokörpers vollständig ist, trägt man diesen in die mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 23 k Resorcin ein. Der Farbstoff ist im Laufe etwa einer Stunde gebildet. Man fällt ihn aus der Lösung mit Kochsalz aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle bläulichschwarz.

Die Darstellung von Azofarbstoffen geschieht nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 112 281) durch Combination von o-Chlor-p-nitrodiazobenzol mit $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, $\beta_1\beta_2\beta_3$ und $\beta_1\beta_3\alpha_4$-Naphtoldisulfosäure, $\beta_1\beta_2\beta_3\alpha_4$-Naphtoltrisulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_2,α_3,β_3, β_4 und α_4-monosulfosäure, Aethyl-$\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_3- und β_4-monosulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäure, β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-sulfosäure, $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure, gemäss Pat. 55 024, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, gemäss Pat. 62 368 bez. 75 015, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure, gemäss Pat. 54 116, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, gemäss Pat. 69 095, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_1\alpha_2$-disulfosäure als Componenten. — 50 k o-Chlor-p-Nitranilin werden in 600 k 50proc. Essigsäure gelöst. Hierzu gibt man 350 k Salzsäure und lässt bei einer Temperatur von etwa 30° eine concentrirte Lösung von 20,7 k Nitrit hinzufliessen. Die Diazolösung wird, sobald die Reaction beendet ist, auf etwa 5° abgekühlt und die mit überschüssigem Acetat versetzte Lösung von 23 k β-Naphtylaminsulfosäure F eingetragen. Hierauf wird

die Flüssigkeit durch Zusatz von Soda schwach alkalisch gemacht, auf etwa 50° angewärmt und der ausgeschiedene Farbstoff abfiltrirt. Es färbt Wolle lebhaft blauroth. Die in analoger Weise erhältlichen Farbstoffe aus anderen Componenten färben folgende Nüancen:

Combination mit:	färbt Wolle:
$\alpha_1\,\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	roth,
$\beta_1\,\beta_2\,\beta_3$-Naphtoldisulfosäure R	röthlich orange,
$\beta_1\,\beta_3\,\alpha_4$-Naphtoldisulfosäure	orange,
$\beta_1\,\beta_2\,\beta_3\,\alpha_4$-Naphtoltrisulfosäure	orange,
$\alpha_1\,\alpha_2$-Naphtylaminsulfosäure	bläulich roth,
$\alpha_1\,\alpha_3$-Naphtylaminsulfosäure	röthlich braun,
$\alpha_1\,\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure	braunviolett,
$\alpha_1\,\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure	rothbraun,
$\alpha_1\,\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure	braun,
Aethyl-$\alpha_1\,\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure	graubraun,
$\beta_1\,\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure	violettroth,
$\beta_1\,\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure	violettroth,
α-Naphtylamindisulfosäure	roth,
β-Naphtylamin-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure	blauroth,
α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-sulfosäure	violett,
β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure (sodaalkalisch) (gemäss D. R. P. 55024),	braunviolett
β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure (essigsauer) (gemäss D. R. P. 55024),	blauviolett
$\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure (sodaalkalisch) (gemäss D. R. P. 62368),	violettschwarz
$\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure (mineralsauer) (gemäss D. R. P. 75015),	reinviolett
$\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure	rothbraun,
$\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure (gemäss D. R. P. 69095),	bläulich roth
$\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_1\,\alpha_2$-disulfosäure	bordeaux.

Die Darstellung von Azofarbstoffen geschieht nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 114810) durch Reduction der laut Pat. 112281 erhältlichen Farbstoffe mit Schwefelalkalien. 50 k o-Chlor-p-nitranilin werden in 600 k 50proc. Essigsäure gelöst. Hierzu gibt man 350 k Salzsäure und lässt bei einer Temperatur von etwa 30° eine concentrirte Lösung von 20,7 k Nitrit hinzufliessen. Die Diazolösung wird, sobald die Reaction beendet ist, auf etwa 5° abgekühlt und in die mit überschüssigem Natriumacetat versetzte Lösung von 26,2 k γ-amidonaphtolsulfosaurem Natron eingetragen. Alsdann macht man durch Zusatz von 360 k Aetznatron alkalisch und fügt bei etwa 35° unter gutem Rühren eine Lösung von 125 k krystallisirtem Schwefelnatrium hinzu. Nach etwa 12 Stunden ist die Reaction beendet und die blauviolette Farbe der Lösung nach roth umgeschlagen. Der Farbstoff wird ausgesalzen und abfiltrirt. — Die in analoger Weise erhältlichen Farbstoffe färben folgende Töne:

Kuppelung mit:	färbt Wolle:
$\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure	bordeaux,
$\beta_1 \beta_2 \beta_3$-Naphtoldisulfosäure R	violett,
$\beta_1 \beta_3 \alpha_4$-Naphtoldisulfosäure	bordeaux,
$\beta_1 \beta_2 \beta_3 \alpha_4$-Naphtoltrisulfosäure	violett,
$\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylaminsulfosäure	orange,
$\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylaminsulfosäure	rothbraun,
$\alpha_1 \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure	braun,
$\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure	braun,
$\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure	braun,
Aethyl-$\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure	braun,
$\beta_1 \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure	gelbbraun,
$\beta_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure	gelbbraun,
α-Naphtylamindisulfosäure	rothbraun,
β-Naphthylamin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure	gelbbraun,
α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-sulfosäure	schwarzviolett,
β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure (sodaalkalisch)	bordeaux,
β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure (essigsauer)	bordeaux,
$\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure (sodaalkalisch)	dunkelblauviolett,
$\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure (mineralsauer)	bordeaux,
$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure	graublau,
$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure	blau,
$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_1 \alpha_2$-disulfosäure	schwarzblau.

Dem Verfahren zur Darstellung substantiver Trisazofarbstoffe von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 112 820) liegt die Beobachtung zu Grunde, dass durch Einführung des p- wie des m-Dichloranilins in die nach dem Verfahren des Pat. 66 351 erhältlichen wasserlöslichen Farbstoffe ein neuer und unerwarteter Effect eintritt. Beim Färben von Farbstoffen der Diamingrünreihe in alkalischen Bädern hat man in der Praxis öfters beobachtet, dass Zersetzung der Farbstoffe eintrat. Die Untersuchungen haben ergeben, dass der Gebrauch von Kupfergefässen hieran die Schuld trägt. Es hat sich nun die überraschende Thatsache gezeigt, dass, wenn die mit der H-Säure zuerst (sauer) verbundene Azocomponente ein Polyhalogenderivat ist, die Beständigkeit der Farbstoffe in alkalischer Lösung derart erhöht wird, dass man sie unzersetzt in Kupfergefässen färben kann. — Es werden z. B. 34,1 k Amidonaphtoldisulfosäure H (100proc. saures Natronsalz) mit 4 hl Wasser unter Zusatz von 5 k Soda gelöst, mit 30 k Salzsäure von 21° B. als fein vertheilte Paste ausgefällt und alsdann unter gutem Rühren gekuppelt mit der Diazodichlorbenzollösung, welche durch Diazotirung einer eiskalten Lösung von 16,23 Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl 1 : 2 : 3) in 300 k Salzsäure von 7,3 Proc. mit 6,9 k Nitrat erhalten wurde. Der nach einigen Stunden vollständig als brauner Niederschlag ausgeschiedene Monoazofarbstoff wird mit der 18,4 k Benzidin entsprechenden Tetrazodiphenyllösung gut gemischt und die so erhaltene Paste in eine eiskalte Lösung von 40 k Soda in 4 hl Wasser eingerührt, wobei sich das sofort entstehende Zwischenproduct als schwarzer Niederschlag ausscheidet. Zur Combination an zweiter Stelle setzt man alsdann die Lösung von 20 k Phenol in 10 k Ammoniak von 16 Proc. und 50 *l* Wasser zu und rührt zur Vollendung der Reaction etwa 20 Stunden bei gewöhnlicher

Temperatur. Der als dunkelgrüner Niederschlag ausgeschiedene Farbstoff wird hierauf direct abfiltrirt und getrocknet, wobei man ein braunschwarzes, schwach bronzeglänzendes Pulver erhält. Er ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser dagegen leicht löslich mit grüner Farbe, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist dunkelviolett. Die verdünnten alkalischen Lösungen zeigen Dichroismus, indem sie bei durchgehendem Lichte rothbraun, bei reflectirtem dagegen blaugrün erscheinen. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle aus neutralem oder sodaalkalischem, ebenso Wolle oder Seide aus schwach saurem oder neutralem, salzhaltigem Bade in etwas reineren, jedoch dem Diamingrün nahe stehenden Nüancen. Aehnliche grüne Farbstoffe werden bei Ersatz des Phenols durch Salicylsäure erhalten, jedoch ist es hierbei vortheilhaft, den Monoazofarbstoff Dichloranlin-H-Säure mit dem schon gebildeten Zwischenproduct aus Tetrazoverbindung und einem Molecül Salicylsäure zu combiniren und zur Vollendung der Reaction einige Tage zu rühren. — An Stelle der Phenole können auch Amine und Amidophenole als Componenten verwendet werden. Werthvolle alkalibeständige schwarze, blauschwarze bis grünblaue Farbstoffe werden besonders bei Kuppelung mit m-Diaminen, besonders m-Phenylendiamin und Amidonaphtolsulfosäuren, besonders Amidonaphtolsulfosäure γ und Amidonaphtoldisulfosäure H erhalten. Ferner kann in den vorstehenden Combinationen das Benzidin durch andere Paradiamine, wie Tolidin und Dianisidin, ersetzt werden, ohne dass der Charakter der resultirenden Farbstoffe wesentlich verändert wird. Die Färbeeigenschaften der wichtigsten einschlägigen Combinationen sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Sauer gebildeter Monoazofarbstoff aus H-Säure und	Tetrazoverbindung aus	2. Componente	Färbung auf ungebeizter Baumwolle
Diazodichlorbenzol 1:2:4	Benzidin	Phenol	grün,
dgl.	"	Salicylsäure	grün,
dgl.	"	γ-Amidonaphtolsulfosäure	blauschwarz,
dgl.	"	H-Säure	blau,
dgl.	Tolidin	Phenol	grün,
dgl.	Dianisidin	"	gelbgrün,
Diazodichlorbenzol 1:2:5	Benzidin	"	grün,
dgl.	"	m-Phenylendiamin	schwarz,
dgl.	"	Salicylsäure	grün,
dgl.	"	γ-Amidonaphtolsulfosäure	blauschwarz,
dgl.	"	H-Säure	blau,
dgl.	Tolidin	Phenol	grün,
dgl.	"	m-Phenylendiamin	schwarz,
dgl.	"	Salicylsäure	grün,
dgl.	"	γ-Amidonaphtolsulfosäure	blauschwarz,
dgl.	"	H-Säure	grünblau,
dgl.	Dianisidin	Phenol	gelbgrün,
dgl.	"	H-Säure	grünblau,
Diazodichlorbenzol 1:3:4	Benzidin	Phenol	grün,
dgl.	"	H-Säure	blau,
dgl.	Tolidin	Phenol	grün.

Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen, welche Baumwolle direct schwarz färben, von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 113 785) besteht darin, dass man durch Vereinigung von 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins mit 1 Mol. eines Monoazofarbstoffes der Constitution Amidonaphtolsulfosäure I—N=N—Amidonaphtolsulfosäure II Zwischenkörper herstellt und diese dann direct oder nach nochmaliger Diazotirung mit m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin verbindet. Hierbei sollen als p-Diamine p-Phenylendiamin, Diamidodiphenylamin, Tolidin oder Dianisidin, als Amidonaphtolsulfosäuren $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure, $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure, $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_1 \alpha_2$-disulfosäure Verwendung finden. — Es werden z. B. 32 k $\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure mit 7 k Nitrit diazotirt und in die sodaalkalische Lösung von 24 k γ-Amidonaphtolsulfosäure eingetragen. Zu der tiefvioletten Lösung des Farbstoffes gibt man die Tetrazoverbindung aus 24,4 k Dianisidin; der Zwischenkörper bildet sich sofort, er wird dann nach einem der Verfahren des Pat. 95 415 weiter verarbeitet. Die so gewonnenen Farbstoffe scheinen im Wesentlichen mit denen des Pat. 95 415 übereinzustimmen. Die weiteren Ausführungsformen des durch Pat. 95 415 bekannten Verfahrens geschehen nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 116 638) unter Verwendung von Diamidophenyl-o-tolylamin oder Diamidodi-o-tolylamin an Stelle von Diamidodiphenylamin. 23 k Diamidoditolylamin, welches durch Reduction des bei der Oxydation von p-Toluylendiamin und o-Toluidin entstehenden Indamins gewonnen werden kann, werden in die Tetrazoverbindung übergeführt. Diese ist hellgelb, leicht löslich und wird durch Alkali roth gefärbt, genau wie Tetrazodiphenylamin. Vermischt man rasch mit der alkalischen Lösung von 24 k γ-Amidonaphtolsulfosäure, so entsteht der Zwischenkörper, der sofort nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Hilfe von 7 k Nitrit weiter diazotirt wird. Man setzt alsdann eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 32 k Amidonaphtoldisulfosäure H und dann 14 k m-Toluylendiamin hinzu.

Die Darstellung neuer secundärer Disazofarbstoffe geschieht nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 116 351) durch Combination der p-Nitro-p'-diazodiphenylamin-o-m'-disulfosäure, welche man aus dem Condensationsproduct von p-Phenylendiaminsulfosäure mit p-Chlornitrobenzol-m-sulfosäure erhält, mit 1 Mol. α-Naphtylamin, weitere Diazotirung der Amidoazodisulfosäure und Endcombination mit β-Naphtol, Aethyl-α-Naphtylamin, β_1-β_3-Naphtolmonosulfosäure. 38,9 k Nitroamidodiphenylamindisulfosäure werden in Wasser gelöst und mit Hilfe von 6,9 k Nitrit und 30 k Salzsäure diazotirt. Die Diazoverbindung, die sich nach kurzer Zeit als Gallerte abscheidet, wird in die wässerige Lösung von 14,3 k α-Naphtylamin und 11 k Salzsäure eingetragen. Man stumpft die freie Mineralsäure dann nach und nach mit Acetat ab. Nach etwa 12 Stunden ist die Amidoazodisulfosäure in

Form eines dunkelvioletten Niederschlages abgeschieden. Dieser wird abfiltrirt und in Wasser unter Zugabe der erforderlichen Menge Natronlauge gelöst. Zur Lösung fügt man bei einer Temperatur von etwa 5° 7 k Nitrit und 30 k Salzsäure hinzu und lässt einige Stunden stehen. Die gebildete Diazoazodisulfosäure ist mit blauer Farbe in Wasser löslich. Trägt man sie in die mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 22,4 k β_1-β_3-Naphtolsulfosäure ein, so scheidet sich der gebildete secundäre Disazofarbstoff in Form eines krystallinischen Niederschlages aus. Er löst sich mit blauvioletter Farbe in Wasser und färbt Wolle schwarz. — In analoger Weise erhält man aus dem β-Naphtol einen intensiven schwarzen Farbstoff von besonders hervorragender Walkechtheit. Eine sehr gedeckte Nüance färbt die Combination mit Aethyl-α-naphtylamin, die in analoger Weise hergestellt wird.

Darstellung beizenziehender Monoazofarbstoffe nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 116 768). Die Diazoverbindung der durch Sulfiren von $\beta_1\,\beta_2$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure erhältlichen Amidonaphtoldisulfosäure liefert bei der Combination mit Metadiaminen Farbstoffe, die Wolle in saurem Bade direct gelblich ziegelroth färben. Behandelt man diese Färbungen mit Chromaten, so verändert sich die Nüance in ein volles Dunkelbraun. Die Färbungen sind dann vollkommen walkecht und besitzen eine hervorragende Lichtechtheit. Da die Azoderivate der $\beta_1\,\beta_2$-Amidonaphtoldisulfosäure im Gegensatz zu denjenigen der analog constituirten Monosulfosäure in Folge ihrer Leichtlöslichkeit ein besonders gutes Durchfärbe- und Egalisirungsvermögen zeigen, sind die Farbstoffe besonders für die Färberei schwerer Walkwaare, wie Hutfilze u. s. w., sehr geeignet. — Es werden z. B. 32 k $\beta_1\,\beta_2$-Amidonaphtoldisulfosäure mit 23 k Natronlauge von 40° B. in etwa 2 hl Wasser gelöst und 7 k Nitrit in die Lösung eingetragen, welche man dann auf 0° abkühlt und zu einer Mischung von 53 k Salzsäure 21° B. und 200 k Eis einlaufen lässt. Nach Verlauf von etwa $^1/_2$ Stunde trägt man die gebildete Diazodisulfosäure in eine Lösung von 11 k m-Phenylendiamin und 42 k Natriumacetat ein. Sobald die Reaction beendet ist, wird mit Soda alkalisch gemacht, auf 60° angewärmt und der Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt. — In analoger Weise werden die Producte aus m-Toluylendiamin und Chlor-m-phenylendiamin erhalten, die dem Phenylendiaminproduct in ihren Eigenschaften gleichen.

Verfahren zur Darstellung von rothen, violetten und blauen, die Baumwolle direct färbenden Farbstoffen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 114 841) besteht darin, dass man die im Pat. 114 974 beschriebene Dioxydinaphtylamindisulfosäure ($NH:OH:SO_3H = \beta_1\,\alpha_3\,\beta_4$) mit 1 oder 2 Mol. einer und derselben Diazoverbindung oder mit je 1 Mol. zweier verschiedener Diazoverbindungen combinirt. Man lässt z. B. in eine concentrirte, schwach essigsaure und mit genügend Natriumacetat versetzte Lösung von 46,1 k Dioxydinaphtylamindisulfosäure $\beta_1\,\alpha_3\,\beta_4$ unter gutem Kühlen und Rühren eine aus 9,3 k Anilin in üblicher Weise dargestellte Diazo-

benzolchloridlösung einfliessen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist im Laufe von etwa 12 Stunden beendigt. Man wärmt an, salzt aus, presst und trocknet. Der Farbstoff färbt Baumwolle in schwach alkalischem Bade roth. — In eine concentrirte, mit genügend Soda versetzte Lösung von 46,1 k Dioxydinaphtylamindisulfosäure $\beta_1 \alpha_3 \beta_4$ lässt man unter gutem Kühlen und Rühren eine aus 18,6 k Anilin dargestellte Diazobenzolchloridlösung langsam einfliessen. Die Sodamenge muss derart berechnet sein, dass die Flüssigkeit bis zum Schluss deutlich alkalisch reagirt. Die Farbstoffbildung tritt sofort ein und ist im Laufe von etwa 12 Stunden beendet. Man wärmt an, salzt aus, presst und trocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in äusserst klaren blaurothen Tönen. — Zur Darstellung des Farbstoffs aus 1 Mol. Dioxydinaphtylamindisulfosäure und 1 Mol. Anilin und 1 Mol. α-Naphtylamin verfährt man zunächst genau wie im 1. Beispiel angegeben. Ist die Kuppelung mit Diazobenzolchlorid in essigsaurer Lösung beendigt, so wird sodaalkalisch gemacht und eine aus 14,3 k α-Naphtylamin dargestellte Diazonaphtalinchloridlösung zugelassen. Das Gemisch muss zum Schluss alkalisch reagiren. Die zweite Kuppelung tritt sofort ein und ist im Laufe von etwa 12 Stunden zu Ende geführt. Man wärmt an, salzt aus, presst und trocknet. Der Farbstoff färbt Baumwolle in klaren rothvioletten Nüancen.

Verfahren zur Herstellung von Trisazofarbstoffen derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 116 348) besteht darin, dass gemäss Pat. 78 552 die durch Combination der Diazoverbindung des Acidyl-p-phenylendiamins mit α_1-Naphtylamin-β_3- oder β_4-sulfosäure gebildeten Amidoazofarbstoffe weiter diazotirt, mit einem zweiten Molecül einer dieser Säuren vereinigt, nochmals weiter diazotirt, mit Naphtolsulfosäuren gekuppelt und endlich die Acidylgruppe abgespalten wird. — 15 k Acetyl-p-phenylendiamin werden mit 7 k Natriumnitrit und der nöthigen Menge Salzsäure in üblicher Weise diazotirt und mit 23 k α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure in sodaalkalischer oder essigsaurer Lösung vereinigt. Nach beendeter Kuppelung wird der gebildete Monoazofarbstoff als Natronsalz ausgesalzen und abfiltrirt. Der mit Wasser gut angerührte Farbstoff wird mit 35 k Salzsäure von 20° B. versetzt und zu der abgekühlten Flüssigkeit eine Lösung von 9 k Natriumnitrit allmählich zufliessen gelassen. Nach beendeter Diazotirung wird die Diazoverbindung abfiltrirt, mit Wasser angeschlämmt und zu einer Lösung von 25 k Natriumsalz der α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure zugegeben. Die überschüssige Mineralsäure wird durch Natriumacetat oder Soda abgestumpft. Nach mehrstündigem Rühren ist die Kuppelung beendet, der erhaltene Disazofarbstoff wird ausgesalzen und abfiltrirt. Derselbe wird von Neuem mit Wasser angeschlämmt, abgekühlt, mit 35 k Salzsäure 20° B. versetzt und eine Lösung von 9 k Natriumnitrit nach und nach zugegeben. Die Diazoverbindung wird abfiltrirt, mit Wasser wieder angerührt und zu einer überschüssige Soda enthaltenden Lösung von 25 k β_1-naphtol-β_3-sulfosaurem Natron zugegeben. Nachdem die Farb-

stoffbildung beendet, wird der Farbstoff ausgesalzen und abfiltrirt. — Behufs Abspaltung der Acetylgruppe wird der mit heissem Wasser angerührte Farbstoff mit einer Lösung von 40 bis 50 k Aetznatron versetzt und kurze Zeit zum Kochen erhitzt. Das überschüssige Alkali wird nun weiter durch Mineralsäure abgestumpft und die Abscheidung des Farbstoffs nöthigenfalls durch Kochsalz vervollständigt; derselbe wird abfiltrirt und getrocknet. Der so erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle röthlichblau an. Durch Diazotiren und Entwickeln auf der Faser mit β-Naphtol werden rein blaue Färbungen erhalten, die eine ganz hervorragende Lichtechtheit und gute Waschechtheit aufweisen. — In ganz analoger Weise werden bei Verwendung anderer Naphtolsulfosäuren die übrigen Farbstoffe erhalten. Die Abspaltung der Acetylgruppe kann anstatt durch Aetzalkalien auch durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren bewirkt werden.

Darstellung von Polyazofarbstoffen. Werden nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 109 063; vgl. J. 1897, 683) die aus der Amidonaphtoldisulfosäure K oder H mit Monodiazoverbindungen in saurer Lösung dargestellten Farbstoffe durch die Einwirkung gleicher Molecüle einer Tetrazoverbindung in Zwischenproducte übergeführt und diese mit der m-Naphtylendiamin-β_2-sulfosäure des Pat. 89 061 vereinigt, so erhält man sehr werthvolle Polyazofarbstoffe. Diese sind von allen anderen, nach dem gleichen Verfahren unter Ersatz der Naphtylendiaminsulfosäure durch andere Componenten erhaltenen Farbstoffen in erster Reihe durch ihre erhöhte Farbstärke ausgezeichnet. Weder andere Amine noch Naphtole oder Amidonaphtole können in dieser Beziehung die Naphtylendiaminsulfosäure auch nur annähernd ersetzen. Nur mit dieser erhält man einen Farbstoff, der bereits mit wenigen Procenten ungebeizte Baumwolle schwarz färbt. Zudem sind diese Färbungen durch sehr gute Wasch-, Wasser- und Säure-Echtheit ausgezeichnet. Auch zum Färben von Halbwolle sind die Producte geeignet. Die Componenten zur Darstellung der Monoazofarbstoffe sind durch die Natur der verwendeten Amidonaphtoldisulfosäure bestimmt. Bei der H-Säure eignen sich in erster Linie nur die Nitrodiazokörper und sonst nur sehr vereinzelte β-Naphtylaminsulfosäuren, bei der K-Säure hingegen hauptsächlich α-Naphtylamin, Anilin, Amidoazobenzol, Sulfanilsäure, Acetyl-p-Phenylendiamin, Nitrodiazokörper, sowie Amidosalicylsäure, Amidobenzoësäuren. — 36,2 k des neutralen Natriumsalzes der Amidonaphtoldisulfosäure K werden in 10 hl Wasser gelöst, mit 14 k conc. Salzsäure angesäuert und mit der aus 9,3 k Anilin, 30 k conc. Salzsäure und 6,9 k Nitrit in der üblichen Weise erhaltenen Diazoverbindung combinirt. Nach etwa 10 Stunden macht man durch Zusatz von Soda alkalisch und versetzt mit der aus 18,4 k Benzidin in der üblichen Weise dargestellten Tetrazoverbindung. Der Zwischenkörper bildet sich sofort und scheidet sich als grünschwarzer Niederschlag ab. Man lässt nun unter Rühren zur Reactionsmasse die Lösung von 23,3 k m-Naphtylendiamin-β_2-sulfosäure in 5 hl Wasser und 15 k Soda zulaufen. Der Niederschlag geht

allmählich wieder in Lösung, man wärmt alsdann nach 3 Stunden an und salzt den Farbstoff aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle tief blauschwarz. — 23,4 k salzsaures Amidoazobenzol werden mit 15 k Salzsäure und 6,9 k Nitrit in 10 hl Wasser diazotirt. Die erhaltene Diazoverbindung wird zu einer Lösung von 34,1 k des sauren Natronsalzes der K-Säure laufen gelassen. Die Kuppelung ist nach etwa 12 Stunden beendigt. Macht man nun alkalisch und verfährt im Uebrigen wie bei Beispiel 1, so erhält man schliesslich einen Farbstoff, der Baumwolle tiefschwarz färbt. — 14,3 k α-Naphtylamin werden in der üblichen Weise diazotirt. Die Diazoverbindung combinirt man mit 34,5 k saurem Natriumsalz der Amidonaphtoldisulfosäure K, die in 10 hl Wasser gelöst sind. Nach mehrstündigem Stehen wird mit Soda alkalisch gemacht und mit der Tetrazoverbindung aus 18,4 k Benzidin versetzt. Nach kurzer Zeit ist das Zwischenproduct fertig gebildet, man fügt hierauf zur Reactionsmasse die Lösung von 24 k m-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure in 5 hl Wasser und 12 k Soda, lässt noch ungefähr 3 Stunden rühren, wärmt alsdann an und salzt den Farbstoff aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle grünschwarz. — Zu der Diazoverbindung aus 14,3 k p-Nitranilin lässt man die neutrale Lösung von 34,1 k Amidonaphtoldisulfosäure H laufen. Nach etwa 12 Stunden macht man alkalisch, versetzt mit der Tetrazoverbindung aus 18,4 k Benzidin, worauf sich das Zwischenproduct alsbald abscheidet. Wird dieses mit der Lösung von 23,8 k m-Naphtylendiaminsulfosäure in 5 hl Wasser und 15 k Soda combinirt, so resultirt ein Farbstoff, der isolirt, Baumwolle tiefschwarz anfärbt. — Die Verwendung von Tolidin, p-Phenylendiamin oder Dianisidin an Stelle von Benzidin hat auf die Nüancen der Farbstoffe nur wenig Einfluss.

Die Darstellung von Monoazofarbstoffen geschieht nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 108 706) durch Combination der im Pat. 93 700 verwendeten Diazobenzylsulfonsäuren mit den peri-Amidonaphtol- bez. Dioxynaphtalinsulfonsäuren in alkalischer Lösung. Ferner geschieht die Ausführung unter Verwendung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure nach Pat. 99 164, Amidonaphtoldisulfosäure H nach Pat. 62 368, Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure und Chromotropsäure. — 29,7 k Amidobenzylsulfonsäure werden in 3 hl Wasser vertheilt, mit etwas Eis und 25 k Salzsäure versetzt und durch Zusatz von 7,1 k Nitrit gelöst in 50 *l* Wasser diazotirt. Die Diazoverbindung lässt man in eine sodaalkalische Lösung von 34 k $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure K fliessen. Die Farbstoffbildung ist bald beendet. Man wärmt an und salzt den Farbstoff aus. Derselbe färbt Baumwolle rothviolett. — Die wie im 1. Beispiel dargestellte Diazoverbindung lässt man zu einer mit Natriumacetat versetzten Lösung von 34 k Dioxynaphtalindisulfosäure K fliessen. Nach etwa 4 Stunden wird angewärmt und der Farbstoff ausgesalzen. Er färbt Wolle blaustichig roth. — An Stelle der Dioxynaphtalindisulfosäure K können äquivalente Mengen der Dioxynaphtalinsulfosäure S oder der Chromo-

tropsäure verwendet werden. — Sämmtliche Farbstoffe sind in Wasser sehr leicht löslich. Sie sind durch klare, roth bis rothviolette Nüancen mit lebhafter Uebersicht, grossem Egalisirungsvermögen und guter Wasch- und Lichtechtheit ausgezeichnet. — Die zur Verwendung gelangenden Amidobenzylsulfonsäuren erhält man am vortheilhaftesten dadurch, dass man entweder die isolirten Nitrobenzylchloride oder das rohe Nitrirungsgemisch des Benzylchloris nach Pat. 48 722 in die Nitrobenzylsulfonsäuren umsetzt und diese reducirt.

Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 109 610) besteht darin, dass man die in Gegenwart von Mineralsäure aus den Diazoverbindungen von β-Naphtylamindisulfosäure G, β-Naphtylamindisulfosäure R, α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$- oder -$\beta_2\beta_4$-disulfosäure, Metanilsäure oder Sulfanilsäure und Resorcin dargestellten einheitlichen Monoazofarbstoffe mit dem Zwischenproducte aus Benzidin und Salicylsäure vereinigt. — Es werden z. B. 34,7 k Naphtylamindisulfosäure G diazotirt und die Diazolösung mit einer wässerigen Lösung von 11 k Resorcin vereinigt. Die Bildung des Monoazofarbstoffes ist in der salzsauren Lösung nach etwa 24 Stunden beendigt. Der Monoazofarbstoff wird in das Zwischenproduct aus 18,4 k tetrazotirtem Benzidin, 14 k Salicylsäure und 50 k Soda eingegossen. Die Bildung des Polyazofarbstoffes beginnt sofort und ist nach etwa 12 Stunden beendigt. Ohne Rücksicht darauf, dass derselbe zum grössten Theil abgeschieden ist, wird nun erwärmt, ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt auf ungebeizte Baumwolle ein lebhaftes und tiefes Braunorange. — Die unter Ersatz der in obigem Beispiele verwendeten Naphtylamindisulfosäure G durch die äquivalenten Mengen folgender Amidosulfosäuren erhaltenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle:

1.	Naphtylamindisulfosäure R	rothorange,
2.	Sulfanilsäure	orange,
3.	Metanilsäure	orange,
4.	α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$- oder -$\beta_2\beta_4$-disulfosäure	braunorange.

Die Darstellung der Farbstoffe bleibt in allen Fällen dieselbe wie in dem gegebenen Beispiel, nur mit dem Unterschiede, dass Naphtylamindisulfosäure R und Sulfanilsäure etwas längere Zeit für die Kuppelung mit Resorcin in Gegenwart von Mineralsäure beanspruchen, doch kann man die Kuppelung in diesem Falle durch langsames Zufügen von Natriumacetat zur mineralsauren Reactionsmasse etwas beschleunigen. Der Ersatz des Benzidins durch andere p-Diamine ändert an dem Verfahren oder dem Resultate desselben kaum etwas.

Darstellung von primären Disazofarbstoffen nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 110 711). Die bisher bekannt gewordenen und in den Handel gebrachten primären Disazofarbstoffe aus Amidonaphtoldisulfosäuren enthalten die Auxochromgruppe nur in dem zum Aufbau verwendeten Amidonaphtol; die Diazoverbindungen leiten sich

entweder von unsubstituirten Basen oder von solchen Derivaten derselben ab, bei welchen die Substituenten nur salzbildende oder indifferente Gruppen vorstellen. Es wurde nun gefunden, dass man zum Aufbau von primären Disazofarbstoffen, ausgehend von der Amidonaphtoldisulfosäure K, auch bestimmte, Auxochromgruppen enthaltende Diazoverbindungen verwenden kann, wie z. B. Nitroamidophenol, Nitroamidophenolsulfosäuren oder Pikraminsäure. Man erhält auf diese Weise Farbstoffe, welche den Charakter von Beizenfarbstoffen besitzen und namentlich beim Nachbehandeln mit Chromsalzen auf der Faser tiefere und bedeutend echtere Nüancen ergeben. Aus den anderen Amidonaphtoldisulfosäuren, wie z. B. der Amidonaphtoldisulfosäure S oder der Amidonaphtoldisulfosäure H, lassen sich unter Zuhilfenahme der nitrirten Amidophenole Disazofarbstoffe technisch nicht darstellen. Man erhält hierbei nur werthlose Gemische, aber keine gewerblich verwerthbaren Producte. — Es werden z. B. 22,1 pikraminsaures Natron in 10 hl Wasser gelöst, mit 6,9 k Nitrit und sodann mit 30 k Salzsäure 20° B. versetzt. Nach einigem Rühren ist die Diazotirung beendigt. In diese Diazolösung lässt man sodann die neutrale Lösung von 34 k des sauren Natriumsalzes der K-Säure und 5,5 k Soda einfliessen. Nach etwa 20stündigem Rühren ist die Kuppelung beendigt. Man fügt nun die in der üblichen Weise aus 9,3 k Anilin erhaltene Diazolösung und eine der freien Acidität entsprechende Menge Natriumacetat hinzu. Nach mehrstündigem Rühren ist die Bildung des Disazofarbstoffes beendigt. Es wird sodann ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der neue Farbstoff bildet ein rothbronziges Pulver, das sich in Wasser gut löst, in Alkohol dagegen fast unlöslich ist. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grün gefärbt. Wolle färbt der neue Farbstoff in saurem Bade grünschwarz. Durch Nachbehandlung mit Chromsalzen wird die Nüance der Färbungen nur unwesentlich verändert, die Echtheit jedoch beträchtlich erhöht. — In die aus 14,5 k α-Naphtylamin erhaltene Diazolösung lässt man eine Lösung von 34 k des sauren Natriumsalzes der K-Säure und 5,5 k Soda einfliessen. Nach etwa 12stündigem Rühren wird mit Natronlauge neutralisirt und mit 20 k Soda versetzt. Man fügt sodann eine aus 22,1 k pikraminsaurem Natron erhaltene Diazolösung hinzu, lässt einige Zeit rühren, wärmt an und salzt den so gebildeten Disazofarbstoff aus. Er bildet ein braunes Pulver von lebhaftem Bronzeglanz und ist in Wasser gut löslich. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grün. Wolle färbt der Farbstoff in saurem Bade grün. Die Echtheit der Färbungen wird durch Nachchromiren wesentlich erhöht. — 25,6 k nitroamidophenolsulfosaures Natron (erhalten durch Nitriren von o-Amidophenolsulfosäure in schwefelsaurer Lösung) werden mit 6,9 k Nitrit und 30 k Salzsäure 20° B. diazotirt. In die so erhaltene Diazolösung lässt man sodann die Lösung von 34 k des sauren Natronsalzes der K-Säure 5,5 k Soda und 5 k krystallisirten Natriumacetats einfliessen. Nach etwa 20stündigem Rühren ist die Kuppelung beendigt. Man fügt nun 18 k Natronlauge von 40° B. und 30 k Soda hinzu, wobei die rothe

Farbe der Lösung nach Blauviolett umschlägt; zu dieser lässt man alsdann die in der üblichen Weise aus 9,3 k Anilin erhaltene Diazolösung hinzufliessen. Nach einigem Rühren ist die Bildung des Disazofarbstoffes beendigt. Es wird sodann angewärmt, ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff bildet ein bronzeglänzendes Pulver; er löst sich in Wasser mit blauer, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe auf. In Alkohol ist er unlöslich. Wolle färbt er in saurem Bade grünschwarz. Durch Nachbehandeln mit Chromsalzen wird die Echtheit der Färbungen beträchtlich erhöht, ohne dass die Nüance wesentlich verändert würde. — In die in der üblichen Weise aus 9,3 k Anilin mittels 30 k Salzsäure von 20° B. und 6,9 k Nitrit hergestellte Diazolösung lässt man eine Lösung von 34 k des sauren Natronsalzes der K-Säure und 5,5 k Soda einfliessen. Nach etwa 12stündigem Rühren wird mit 18 k Natronlauge und 30 k Soda versetzt. Man fügt sodann die aus 25,6 k nitroamidophenolsulfosaurem Natron erhaltene Diazolösung hinzu. Nach einigem Rühren wärmt man an und salzt den Farbstoff aus. Der erhaltene Disazofarbstoff ist in Wasser mit grünblauer, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich; er färbt Wolle im sauren Bade grün. Die Echtheit der Färbungen wird durch Nachbehandeln mit Chromsalzen wesentlich erhöht. — Von den nach den angegebenen Beispielen darstellbaren Farbstoffklassen sind im Allgemeinen diejenigen werthvoller, welche das Nitrodiazophenol an zweiter Stelle enthalten.

Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen. Nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 112 914) bezweckt folgendes Verfahren die Darstellung technisch höchst werthvoller substantiver Farbstoffe aus der p-Diamidodiphenylamin-o-carbonsäure. Die bisherigen Versuche, Diamidocarbonsäuren zur Gewinnung substantiver Farbstoffe heranzuziehen, haben ein gewerblich verwerthbares Resultat nicht ergeben; derartige Farbstoffe sind nicht auf dem Markte erschienen bez. sehr bald nach dem Erscheinen wieder verschwunden. Die in vorliegendem Verfahren als Ausgangsmaterial verwendete Diamidodiphenylamincarbonsäure wird erhalten durch Reduction des Condensationsproductes, welches bei der Einwirkung der Mononitro-o-chlorbenzoësäure auf p-Phenylendiamin entsteht. Nach den angestellten Untersuchungen kommt der neuen Diamidosäure folgende Constitution zu:

$$
\begin{array}{c}
\qquad\qquad\qquad\quad COOH \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \\
NH_2\langle\quad\rangle{-}HN{-}\langle\quad\rangle NH_2.
\end{array}
$$

Bei der Einwirkung von 2 Mol. Nitrit in salzsaurer Lösung geht sie in eine leicht lösliche Tetrazoverbindung über, die sich mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren in der üblichen Weise combiniren lässt. Hierbei entstehen entweder einfache oder gemischte Disazofarbstoffe, die ungebeizte Baumwolle aus salzhaltigem oder alka-

lischem Bade echt färben. Die Carboxylgruppe übt auf den Werth der Farbstoffe einen wesentlichen Einfluss aus; sie bedingt eine erhöhte Intensität, eine sehr gute Wasch- und Seifenechtheit der Producte. Des Weiteren sind die Farbstoffe generell durch die Eigenschaft ausgezeichnet, auf der Faser beim Nachbehandeln mit Chromsalzen waschechtere Nüancen zu ergeben. — Es werden z. B. 31,6 k salzsaure Diamidodiphenylamincarbonsäure in 5 hl Wasser gelöst, mit Eis abgekühlt und mit 30 k Salzsäure und 14 k Nitrit versetzt. Nachdem das Nitrit verbraucht ist, lässt man das Tetrazoproduct in eine gekühlte wässerige Lösung von 50 k $\alpha_1 \alpha_2$-naphtolsulfosaurem Natron und 40 k Soda einlaufen. Es bildet sich zunächst ein rothviolettes Zwischenproduct, welches nach längerem Rühren in den blauen Tetrazofarbstoff übergeht. Dieser wird nach dem Anwärmen der Combinationsflüssigkeit mit Salz gefällt. Er färbt ungebeizte Baumwolle im Salzbade blau. — Die nach dem 1. Beispiel dargestellte Tetrazodiphenylamincarbonsäurelösung lässt man in eine kalt gehaltene Lösung von 52 k Amidonaphtolsulfosäure S und 45 k Soda einlaufen. Die Kuppelung ist nach 12- bis 20stündigem Rühren beendigt. Der Farbstoff, in üblicher Weise isolirt, färbt ungebeizte Baumwolle rein grünblau. — Ersetzt man in diesem Beispiele die Amidonaphtolsulfosäure S durch Amidonaphtolsulfosäure G, so erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle schwarzblau färbt. — Von dem aus Benzidin oder den anderen üblichen p-Diaminen und Amidonaphtolsulfosäure G dargestellten Farbstoffen (Pat. 55 648 bez. 82 964) unterscheidet sich das neue Product durch die Fähigkeit, bei der Nachbehandlung mit Chromsalzen auf der Faser waschechtere Nüancen zu ergeben. — Die nach dem 1. Beispiel dargestellte Tetrazoverbindung lässt man in eine verdünnte kalte Sodalösung laufen und setzt sofort die Lösung von 25 k $\alpha_1 \alpha_2$-naphtolsulfosaurem Natron und 10 k Soda hinzu. Das Zwischenproduct ist nach einiger Zeit gebildet, worauf man zu diesem eine alkalische Lösung von 27 k Amidonaphtolsulfosäure S fliessen lässt. Nachdem die Combination beendet ist, wird der Farbstoff in der üblichen Weise isolirt; er färbt Baumwolle blau. — Oder 31,6 k salzsaures Salz der Diamidodiphenylamincarbonsäure werden, wie beim 1. Beispiel angegeben, in die Tetrazoverbindung übergeführt und mit einer kalten verdünnten Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Gleich darauf lässt man hierzu die Lösung von 24 k Amidonaphtolsulfosäure G und 11 k Soda unter Rühren zufliessen. Das Zwischenproduct bildet sich sofort; es ist nur zum Theil abgeschieden. Versetzt man es mit der alkalischen Lösung von 27 k Amidonaphtolsulfosäure S, so geht Alles allmählich wieder in Lösung und man erhält, nachdem die Combination beendet ist, einen Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle blauschwarz färbt. Die S-Säure kann durch andere Amidonaphtolsulfosäuren als auch durch andere Phenole oder Amine bez. deren Derivate ersetzt werden. — In folgender Tabelle sind die Nüancen einiger weiterer, nach diesem Beispiele dargestellten gemischten Disazofarbstoffe zusammengestellt:

D[1] < Amidonaphtolsulfosäure G / α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure . . . violett,
D < β-Oxycarbonsäure / Amidonaphtolsulfosäure G . . . . indigoblau,
D < Amidonaphtolsulfosäure G / m-Toluylendiamin . . . . blauschwarz,
D < Amidonaphtolsulfosäure G / m-Naphtylendiaminsulfosäure . . . graublau.

Auch diese Farbstoffe lassen sich mit grossem Vortheil auf der Faser mit Chromsalzen nachbehandeln; sie sind dadurch von jenen, die nach den in den Pat. 57 857 oder 93 595 beschriebenen Verfahren erhalten werden können, verschieden. — Wird das nach dem 4. Beispiel aus gleichen Molecülen Diamidodiphenylamincarbonsäure und Amidonaphtolsulfosäure G dargestellte Zwischenproduct mit 7 k Natriumnitrit versetzt und kalt mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction angesäuert, so erhält man eine schwer lösliche Tetrazoverbindung, die fast gänzlich als schwarzer Niederschlag abgeschieden ist. Zu dieser Tetrazoverbindung lässt man die Lösung von 26 k m-Toluylendiamin einlaufen, macht mit Soda alkalisch und rührt, bis die Farbstoffbildung beendigt ist. Nach dem Anwärmen und Aussalzen erhält man einen Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle tiefschwarz färbt. Die Farbstoffe, die man beim Ersatz des Toluylendiamins erhält

durch:	färben Baumwolle:
2 Mol. Phenylendiamin	tief schwarz,
2 Mol. m-Naphtylendiaminsulfosäure	tief blauschwarz,
2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G .	schwarz,
2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure S .	blau.

Anstatt die nach dem letzten Beispiel erhaltene Tetrazoverbindung mit 2 Mol. Toluylendiamin zu einem einfachen Farbstoffe zu combiniren, kann man dieselbe auch mit 2 Mol. verschiedener Componenten zu sehr werthvollen Farbstoffen vereinigen. Der gemischte Farbstoff aus dem weiter diazotirten Zwischenproducte:

D < Amidonaphtolsulfosäure G / . . . .

und	färbt Baumwolle:
1 Mol. γ-Säure / 1 Mol. Toluylendiamin	schwarz,
1 Mol. γ-Säure / 1 Mol. m-Naphtylendiaminsulfosäure .	blauschwarz,
1 Mol. γ-Säure / 1 Mol. Oxynaphtoësäure	blauschwarz,
1 Mol. Toluylendiamin / 1 Mol. Oxynaphtoësäure	schwarz,
1 Mol. Toluylendiamin / 1 Mol. m-Naphtylendiaminsulfosäure .	blauschwarz.

Wird in den letzten Beispielen das Zwischenproduct aus der Diamidodiphenylamincarbonsäure und Amidonaphtolsulfosäure G durch

1) D bedeutet: p-Diamidodiphenylamin-o-carbonsäure.

diejenigen aus derselben Diamidobase mit α-Naphtylamin oder dessen β_3- bez. β_4-Sulfosäure ersetzt, so erhält man gleichfalls Farbstoffe von ganz ähnlichem Charakter mit nur wenig veränderter Nüance. — Auch diesen nach diesen beiden Beispielen erhältlichen Farbstoffen verleiht die Carboxylgruppe sehr werthvolle Eigenschaften, wodurch sie sich von anderen Polyazofarbstoffen (z. B. Pat. 64 398 oder 86 110) wesentlich unterscheiden.

Das Verfahren zur Einführung des Salicylsäureesters in die primären Disazofarbstoffe aus der peri-Amidonaphtoldisulfosäure K und der peri-Amidonaphtolmonosulfosäure S zum Zwecke der Gewinnung von Beizenfarbstoffen von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 116 640) besteht darin, dass man die aus Diazosalicylsäure durch Combination mit α-Naphtylamin oder dessen β_3- bez. β_4-Monosulfosäure dargestellten Amidoazofarbstoffe nach dem erneuten Diazotiren entweder mit der Amidonaphtoldisulfosäure K oder der Amidonaphtolmonosulfosäure S in Gegenwart von Säure combinirt und auf die erhaltenen secundären Azofarbstoffe 1 Mol. einer Monodiazoverbindung einwirken lässt oder mit den in saurer Lösung dargestellten o-Amidoazofarbstoffen aus einem Molecül einer Diazoverbindung und einem Molecül der Amidonaphtoldisulfosäure K oder Amidonaphtolsulfosäure S vereinigt. — Soweit bei dem Verfahren zur Combination weiter diazotirte Amidoazofarbstoffe aus den Cleve-Säuren verwendet werden, wird das Verfahren der Pat. 73 901 und 83 572 mitbenutzt. — 15,5 k Amidosalicylsäure werden in der üblichen Weise diazotirt und mit 24,5 k $\alpha_1 \beta_4$-naphtylaminsulfosaurem Natron in Gegenwart von Soda gekuppelt. Nachdem die Farbstoffbildung beendigt ist, wird mit Salzsäure angesäuert und der Amidoazofarbstoff durch Zusatz von 7 k Nitrit in den Diazokörper übergeführt. Denselben lässt man nun zu dem aus 14,5 k α-Naphtylamin und 34,1 k Amidonaphtoldisulfosäure K dargestellten ortho-Amidoazofarbstoff in Gegenwart von Alkali einlaufen. Nach einigem Rühren ist die Combination beendigt. Man wärmt an, salzt aus, filtrirt, presst und trocknet. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade schwärzlich grün. Die Färbungen werden durch Nachchromiren in der Nüance kaum verändert, nehmen jedoch dadurch an Echtheit bedeutend zu. — Der aus 15,5 k Amidosalicylsäure und 14,5 k α-Naphtylamin dargestellte Amidoazofarbstoff wird in salzsaurer Lösung durch Zusatz von 7 k Nitrit in die Diazoverbindung übergeführt. Diese lässt man nun in Gegenwart von Alkali einwirken auf den aus 9,3 k Anilin und 34,1 k Amidonaphtoldisulfosäure K dargestellten Amidoazofarbstoff. Nach einigem Rühren, wodurch die Reaction zu Ende geführt wird, wärmt man an, salzt aus, filtrirt, presst und trocknet. Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade grün. Durch Nachchromiren wird die Echtheit wesentlich erhöht. — Der aus 15,5 k Amidosalicylsäure und 24,5 k $\alpha_1 \beta_4$-naphtylaminsulfosaurem Natron dargestellte Amidoazofarbstoff wird mit 40 k Salzsäure und 7 k Nitrit in die Diazoazoverbindung übergeführt. Diese lässt man in Gegenwart eines Ueberschusses von Soda einwirken auf

den aus 9,3 k Anilin und 24 k Amidonaphtolsulfosäure S in Gegenwart von freier Salzsäure dargestellten Monoazofarbstoff. Nach einigem Rühren wärmt man an, salzt aus, filtrirt, presst und trocknet. Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade grünschwarz. Durch Nachchromiren nehmen die Färbungen an Intensität und Echtheit bedeutend zu. — Der aus 15,5 k Amidosalicylsäure und 24,5 k $\alpha_1 \beta_4$-naphtylaminsulfosaurem Natron dargestellte Amidoazofarbstoff wird in die Diazoverbindung übergeführt. Zu diesem lässt man eine Lösung von 24 k Amidonaphtolsulfosäure S und 5,3 k Soda fliessen und fügt, um die Kuppelung zu beendigen, noch die der vorhandenen Acidität entsprechende Menge Natriumacetat hinzu. Nach mehrstündigem Rühren neutralisirt man mit Natronlauge, fügt einen Ueberschuss von Soda und sodann die aus 10,7 k p-Toluidin in der üblichen Weise erhaltene Diazoverbindung hinzu. Nach einigem Rühren wird angewärmt, der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt Wolle in saurem Bade grünschwarz. Die Färbungen werden durch Nachchromiren wesentlich echter.

Zur Darstellung von Polyazofarbstoffen lässt man nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 116 639) auf die in saurer Lösung dargestellten Monoazofarbstoffe aus Anilin α-Naphtylamin, Amidoazobenzol, Amidoazobenzolsulfosäure mit der Amidonaphtoldisulfosäure K 1 Mol. eines Tetrazoderivates einwirken und kuppelt das entstandene Zwischenproduct mit 1 Mol. einer Amidonaphtolsäure. 14,3 k α-Naphtylamin werden in 3 hl Wasser unter Zusatz von 30 k Salzsäure (etwa 30 Proc. HCl) gelöst, mit Eis abgekühlt und mit einer Lösung von 7 k Nitrit diazotirt. Nach beendeter Diazotirung kuppelt man mit der neutralen Lösung von 34,1 k Amidonaphtoldisulfosäure K in 10 hl Wasser. Nachdem die Combination, die etwa 12 Stunden erfordert, beendet ist, lässt man den Farbstoff zu der in üblicher Weise aus 18,4 k Benzidin bereiteten Tetrazoverbindung zulaufen und befördert die Kuppelung durch Zusatz von Natriumacetat. Das Zwischenproduct scheidet sich als dunkler Niederschlag ab, der bei Zusatz der Lösung von 24 k Amidonaphtolsulfosäure γ in 60 k Soda und 5 hl Wasser zum Theil wieder in Lösung geht. Man lässt nun noch einige Zeit rühren, wärmt an und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus. Es färbt Baumwolle ohne Beize grünblau. — 33,4 k amidoazobenzolsulfosaures Natrium werden in 6 hl Wasser unter Zusatz von 34 k Salzsäure (etwa 30 Proc. HCl), 200 k Eis und einer Lösung von 7 k Nitrit diazotirt. Zur Diazoverbindung fügt man die Lösung von 34,1 k Amidonaphtoldisulfosäure K und 6 k Soda in 5 hl Wasser. Nach etwa zwölfstündigem Rühren ist die Farbstoffbildung beendet, worauf man zur Reactionsmasse die aus 21,2 k Tolidin bereitete Tetrazoverbindung zulaufen lässt. Verfährt man nun weiter wie im 1. Beispiel und verwendet zur letzten Kuppelung eine entsprechende Menge Amidonaphtoldisulfosäure K, so erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle ohne Beize indigoblau anfärbt.

Darstellung blauer basischer wasserlöslicher Farbstoffe. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 108497) haben gefunden, dass man durch Kuppelung von diazotirtem Safranin mit β-Naphtol auch werthvolle blaue, wasserlösliche Farbstoffe erhält, wenn man 2 Mol. eines diazotirten Safranins und 1 Mol. β-Naphtol anwendet und in neutraler, schwach saurer oder ammoniakalischer Lösung arbeitet. Die so gewonnenen Producte zeichnen sich durch vorzügliche Löslichkeit und hervorragende Klarheit des Tones aus. Als zur Verwendung kommende Safranine kommen in erster Linie in Frage: das Phenosafranin, das „Safranin G extra" des Handels, erhalten durch Oxydation eines Gemenges von p-Toluylendiamin, Anilin und Toluidin, und das „Safranin B", erhalten durch Oxydation eines Gemenges von p-Toluylendiamin und Toluidin. — 14 k Safranin G extra (0,04 Mol.) werden in Wasser gelöst und unter Eiskühlung in bekannter Weise mit 9 k Salzsäure (21° B.) und 2,76 k Natriumnitrit (100proc.) diazotirt. Nach vollzogener Diazotirung lässt man unter raschem Rühren in die Diazolösung eine Lösung von 3 k β-Naphtol (0,02 Mol.) in 4 k Natronlauge (spec. Gew. 1,437) und 50 bis 100 *l* Wasser einfliessen. Nach 12 bis 24 Stunden ist die Farbstoffbildung vollendet; man erhitzt nun auf 70 bis 80°, filtrirt, wenn nöthig, die Farbstofflösung und salzt mit Kochsalz den Farbstoff aus. Derselbe wird nun auf einem Filter gesammelt, mit Kochsalzlösung gewaschen, gepresst und getrocknet. — Für die Ausführung des Verfahrens in saurer Lösung werden 14 k Safranin G extra (0,04 Mol.) in der oben erwähnten Weise diazotirt; nach vollendeter Diazotirung fügt man zu der Diazolösung eine Lösung von 7,5 k krystallisirtem Natriumacetat, worauf man unter raschem Rühren eine Lösung von 3 k β-Naphtol (0,02 Mol.) in 2 k Natronlauge (spec. Gew. 1,437) und 50 bis 100 *l* Wasser einfliessen lässt. Die Weiterverarbeitung erfolgt wie im ersten Falle. — Will man in ammoniakalischer Lösung arbeiten, dann versetzt man im ersten Beispiele die alkalische β-Naphtollösung mit überschüssigem Salmiak oder Ammoniumsulfat. — In obigen Beispielen kann man an Stelle des Safranins G extra die äquivalenten Mengen eines der anderen, eingangs erwähnten Safranine oder Gemenge derselben verwenden. — Die so gewonnenen Farbstoffe sind die salzsauren Salze einer wasserunlöslichen Farbbase. Sie lösen sich in Wasser und Alkohol mit blauvioletter, in conc. Schwefelsäure mit brauner Farbe und färben sowohl ungebeizte als auch mit Tannin-Brechweinstein gebeizte Baumwolle, sowie Halbwolle echt blau.

Basische Disazofarbstoffe aus Amidoammoniumbasen derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 109491). In den Pat. 98435, 100420 und 105319 sind basische Disazofarbstoffe beschrieben, welche erhalten werden durch Vereinigung des diazotirten Azofarbstoffes aus Amidophenyltrimethylammonbase und Amidokresoläther mit geeigneten Aminen und Phenolen. Bei weiterer Verfolgung des Gedankens wurde gefunden, dass sich der in den gen. Pat. angewendete Amidokresoläther vortheilhaft durch Amidohydrochinonäther ersetzen lässt. Die An-

wendung des Amidohydrochinonäthers bedingt insofern einen Fortschritt, als die Nüance der damit erhaltenen Farbstoffe gegenüber den analogen mit Amidokresoläther erhaltenen wesentlich nach Blau hin verschoben erscheint, so dass es möglich ist, neue Nüancen, welche bisher in dieser Farbstoffklasse nicht bekannt waren, zu erhalten. Der in Anwendung gebrachte Amidohydrochinondimethyläther vom Schmelzp. 81° wird erhalten durch Reduction des Nitrohydrochinondimethyläthers (Ber. deutsch. 14, 71 u. 17, 2119). Er kann ersetzt werden durch den Diäthyläther (vergl. Ann. 215, 146). Das Verfahren zur Darstellung der Farbstoffe ist dasselbe, wie das im Pat. 95 530 angegebene. Die Farbstoffe zeigen sämmtlich die Eigenschaft, Halbwolle im sauren Bade gleichmässig zu färben.

Verfahren zur Darstellung von schwarzen Monoazofarbstoffen derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 111 327) besteht darin, dass man diazotirte Pikraminsäure auf acetylirte Amidonaphtoldisulfosäure $\alpha_1\alpha_4\beta_2\beta_3$ und $\alpha_1\alpha_4\alpha_2\beta_3$ einwirken lässt. Pikraminsäure wird in bekannter Weise diazotirt und die Diazoverbindung in eine sodaalkalische Auflösung einer äquivalenten Menge $\alpha_1\alpha_4\beta_2\beta_3$-Acetyl-Amidonaphtoldisulfosäure eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wird ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt Wolle schwarz. In entsprechender Weise erhält man aus $\alpha_1\alpha_4\alpha_2\beta_3$-Acetyl-Amidonaphtoldisulfosäure und diazotirter Pikraminsäure einen Farbstoff von wesentlich gleichen Eigenschaften.

Monoazofarbstoffe für Wolle derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 112 280). Es wurde gefunden, dass man durch Einwirkung von diazotirter Pikraminsäure auf α_1-α_4-Amidonaphtolsulfosäuren, besonders α_1-α_4-α_2-, α_1-α_4-α_3-, α_1-α_4-β_3-Amidonaphtolsulfosäure, α_1-α_4-β_2-β_3-, α_1-α_4-β_2-α_3- und α_1-α_4-α_2-β_3-Amidonaphtoldisulfosäure, schwarze Farbstoffe erhält, die sich durch hervorragende Echtheitseigenschaften auszeichnen. Die Farbstoffe sind vorzüglich egalisirende schwarze Monoazofarbstoffe. Schwarze Monoazofarbstoffe von ähnlichen Eigenschaften sind bisher nicht in den Handel gebracht worden. Sämmtliche Wollschwarz, die am Markte sind, sind Disazofarbstoffe, denen wegen ihres schweren Egalisirungsvermögens und ihrer Eigenschaft, „schipperig" zu färben, jedoch ein hochwichtiger Theil der Wollstückfärberei (die Färberei von glatten Damen-Kammgarnstoffen) verschlossen geblieben ist. Im Pat. 79 471 ist schon ein Farbstoff aus diazotirter Pikraminsäure und Chromotropsäure beschrieben, der auch schwarze Färbungen liefert. Dieser Farbstoff war jedoch zur technischen Verwerthung ungeeignet in dem Sinne, wie es die Combinationen aus diazotirter Pikraminsäure und Amidonaphtolsulfosäuren sind. Der Werth der neuen Farbstoffe liegt darin, dass man mit ihnen in Mischung mit Farbstoffen vom Typus des Azosäureblau und geeigneten Nüancirfarbstoffen Schwarznüancen von der hervorragenden Schönheit des Blauholz-Chromschwarz bei gleicher Lichtechtheit erzielt und dass diese Schwarz auch sonst allen den Anforderungen an Färbe- und Echtheitseigenschaften entsprechen, welche

wichtige Zweige der Wollfärberei-Industrie stellen. Für diesen wichtigen Zweck war der ältere Farbstoff des Pat. 79 471 ungeeignet, da er nicht im Stande ist, das Verschiessen nach Roth der älteren Azosäureschwarz unter der Wirkung des Lichtes aufzuheben. Er ist ferner so kupferempfindlich, dass er durch kupferne Färbegefässe in der Nüance völlig nach Rothbraun geändert wird, und so empfindlich gegen kalkhaltiges Gebrauchswasser, dass er auch aus diesen Gründen in verschiedenen Industriezweigen unanwendbar ist. Die neuen Farbstoffe zeigen in allen diesen Richtungen wesentliche Vorzüge; es wird also durch das vorliegende Verfahren ein technischer Fortschritt (der volle Ersatz des Blauholz in sehr wichtigen Zweigen der Wollfärberei-Industrie) nicht nur gegenüber den im Handel befindlichen Farbstoffen, sondern auch gegenüber dem Monoazofarbstoff aus Pikraminsäure und Chromotropsäure erreicht. — 22,2 k pikraminsaures Natron werden in Wasser gelöst und 6,9 k Nitrit zugesetzt. Diese Lösung trägt man in eine Mischung von 40 k Salzsäure und 100 k Eiswasser ein und rührt kurze Zeit. Die Diazoverbindung scheidet sich in gelbgrünen Kryställchen zum grössten Theil aus. Lässt man diese zu einer Lösung von 34,2 k H-Säure und 30 k Soda in Wasser einlaufen, so färbt sich die Masse blauroth und der entstehende Farbstoff fällt in bronzeglänzenden Blättchen aus. Zur Vollendung der Reaction rührt man noch 6 Stunden die Mischung gut durch. Dann erwärmt man auf 100° und salzt aus. Nach dem Trocknen bildet der Farbstoff ein bronzeglänzendes Pulver, welches sich in Wasser mit rothblauer Farbe löst. Der Farbstoff färbt in saurem Bade Wolle in blauschwarzen Tönen an. Beim nachträglichen Behandeln mit Bichromat gehen die Färbungen in ein tiefes Grün von vorzüglicher Wasch-, Seif- und Walkechtheit über.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 116 730 setzt man an Stelle der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäuren die entsprechenden alkylirten Amidonaphtolsulfosäuren und diese mit diazotirter Pikraminsäure um. 19,9 k Pikraminsäure werden diazotirt und die Diazoverbindung zu einer Lösung von 36,9 k Aethylamidonaphtoldisulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$) in 15 k Soda eingetragen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort. Nach etwa zwölfstündigem Digeriren wird der Farbstoff ausgesalzen. Er bildet ein blauschwarzes Pulver, das sich in Wasser leicht mit violettblauer Farbe löst. Alkali verändert die Farbe der Lösung nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rother Farbe. Er färbt Wolle in saurem Bade schwarz, mit Bichromat entwickelt, grünschwarz. In analoger Weise gewinnt man den Monoazofarbstoff aus Pikraminsäure und den übrigen im Hauptpatent genannten $\alpha_1 \alpha_4$-Alkylamidonaphtolsulfosäuren.

Verfahren zur Darstellung violetter bis blauschwarzer Azofarbstoffe aus p-Diazobenzol-o-sulfosäure-azo-m-phenylendiamin bez. -m-Toluylendiamin derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 113 931) besteht darin, dass man p-Diazobenzol-o-sulfosäure-azo-m-phenylendiamin kuppelt mit 1 Mol. m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Phenol, Amidonaphtolsulfosäure S, α-Naphtylamin, Amidonaphtol $\alpha_1 \alpha_4$,

Dioxynaphtalinsulfosäure R, Amidonaphtolsulfosäure E, Amidonaphtolsulfosäure $\alpha_1\,\alpha_3\,\beta_4$, Amidonaphtolsulfosäure R, α_4-Naphtol-β_3-sulfosäure-β_1-azo-m-phenylendiamin, Resorcin; und p-Diazobenzol-o-sulfosäure-azo-m-Toluylendiamin kuppelt mit 1 Mol. Phenylendiamin, Amidonaphtolsulfosäure S, α_4-Naphtol-β_3-sulfosäure-β_1-azo-m-phenylendiamin, α_4-Naphtol-β_3-sulfosäure-β_1-azo-α-Naphtylamin. Es werden z. B. 3,29 k p-Amidobenzol-o-sulfosäure-azo-m-phenylendiamin (Na-Salz) nebst 0,69 k Natriumnitrit in etwa 150 *l* Wasser gelöst und die auf 10° abgekühlte Lösung in 150 *l* kalte, verdünnte Salzsäure, welche 0,80 k HCl enthält, unter gutem Rühren langsam einfliessen gelassen. Die Diazoverbindung scheidet sich als feiner olivgrüner Niederschlag aus. Nach längerem Rühren bei niederer Temperatur lässt man die Diazoverbindung in eine kalte Lösung von 1,13 k m-Phenylendiamin in 50 *l* Wasser einfliessen. Es bildet sich sofort die freie Säure des gewünschten Tetrazofarbstoffs als schwärzlicher Niederschlag. Man lässt nun langsam eine Lösung von 1,65 k Soda in 20 *l* Wasser zufliessen und erwärmt auf etwa 60°, wodurch der Farbstoff zum Theil mit violetter Farbe in Lösung geht; er wird auf übliche Weise isolirt. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle braunviolett; durch Nachbehandlung auf der Faser mit Diazoverbindungen werden satte Brauntöne von vollkommener Waschechtheit erzielt. — Die aus 3,29 k p-Amidobenzol-o-sulfosäure-azo-m-phenylendiamin (Na-Salz) nach dem 1. Beispiel hergestellte Diazoverbindung lässt man unter Rühren in eine Lösung von 2,7 k amidonaphtolsulfosaures Natron R und 2 k Soda in 50 *l* Wasser einfliessen. Es bildet sich ein dunkel-blauvioletter Tetrazokörper, welcher in der Kälte zum grössten Theile ungelöst bleibt. Man erwärmt einige Zeit auf 50 bis 60° und isolirt den Farbstoff auf die übliche Weise. Der Farbstoff färbt Baumwolle direct schwarzviolett. Durch Behandeln auf der Faser mit diazotirtem p-Nitranilin entsteht ein tiefes Schwarz von vortrefflichen Echtheitseigenschaften. In nachstehender Tabelle sind eine Anzahl

Farbstoff aus diazotirtem p-Amidobenzol-o-sulfosäure-azo-m-Phenylendiamin und:	Directe Färbung	Entwickelt mit diazotirtem p-Nitranilin
m-Phenylendiamin	braunviolett	braun
m-Toluylendiamin	„	„
Phenol	röthlich braun	rothbraun
Amidonaphtolsulfosäure S $\alpha_1\,\alpha_4\,\alpha_2$ (alk.)	schwarzblau	tiefschwarz
α-Naphtylamin	violett	violettschwarz
Amidonaphtol $\alpha_1\,\alpha_4$	grau	bräunlich schwarz
Dioxynaphtalinsulfosäure R $\beta_1\,\beta_2\,\beta_3$.	graublau	tiefbraun
Amidonaphtolsulfosäure E ($\alpha_1\,\alpha_4\,\beta_2$) .	dunkelblau	„
Amidonaphtolsulfosäure $\alpha_1\,\alpha_3\,\beta_4$ . . .	„	schwarz
Amidonaphtolsulfosäure S (sauer) . .	grau	„
Amidonaphtolsulfosäure R	schwarzviolett	tiefschwarz
Amidonaphtolsulfosäure G (diazotirt) + m-Phenylendiamin	schwarz	„
Resorcin	rothviolett	dunkelbraun

Farbstoff aus p-Amidobenzol-o-sulfosäure-azo-m-Toluylendiamin und:	Directe Färbung	Entwickelt mit diazotirtem p-Nitranilin
m-Phenylendiamin	braunviolett	braun
Amidonaphtolsulfosäure S	schwarzblau	schwarz
Amidonaphtolsulfosäure G (diazotirt) + m-Phenylendiamin	schwarz	tiefschwarz
Amidonaphtolsulfosäure G (diazotirt) + α-Naphtylamin	dunkelblau	blauschwarz

solcher Farbstoffe aufgeführt unter Angabe der Nüance der directen, sowie der mit diazotirtem p-Nitranilin nachbehandelten Färbung auf Baumwolle.

Darstellung von Baumwollfarbstoffen nach K. Oehler (D. R. P. Nr. 108 634). Lässt man Tetrazoverbindungen auf 1-Amidophenylpyrazolon-3-carbonsäure einwirken, so gelangt man zu einer Reihe neuer, werthvoller Farbstoffe, welche durch ihre Nüancen und Echtheitseigenschaften, sowie durch die Fähigkeit, Baumwolle ohne Beizen anzufärben, ausgezeichnet sind. Sie können ferner auf der Faser weiter diazotirt und mit Aminen, Phenolen u. s. w. combinirt werden und sind theilweise auch zum Färben von Halbwolle geeignet. Die Amidophenylpyrazoloncarbonsäure kann z. B. erhalten werden, indem man (Ann. 294, 232 u. 234) statt Phenylhydrazin-p-sulfosäure das p-Acetylamidophenylhydrazin (vgl. Pat. 80 843) mit Oxalessigester condensirt und dann mit Natronlauge erwärmt. Sie vereinigt sich leicht mit Benzidin, Tolidin, Dianisidin im Verhältniss von 2 Mol. auf 1 Mol. Base; sie besitzt aber auch die werthvolle Eigenschaft, sich mit den Tetrazoverbindungen obiger Basen zu Zwischenproducten zu vereinigen, welche dann weiter mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren verbunden werden können. — 10,6 Th. Tolidin werden in üblicher Weise tetrazotirt und die Tetrazolösung in eine Lösung von 21,9 Th. Amidophenylpyrazoloncarbonsäure und 21,2 Th. Soda in der nöthigen Menge Wasser eingegossen. Die Vereinigung erfolgt leicht und ist nach 12stündigem Stehen vollendet. Man wärmt nun auf etwa 80° an, fällt mit Salz, filtrirt und trocknet. Der Farbstoff bildet ein fast schwarzes, metallisch glänzendes Pulver, welches sich in Wasser leicht mit blaurother Farbe löst und ungebeizte Baumwolle bordeauxroth färbt. — 10,6 Th. Tolidin werden in bekannter Weise tetrazotirt und die Tetrazolösung in eine Lösung von 11 Th. Amidophenylpyrazoloncarbonsäure, 15,9 Th. Soda und der nöthigen Menge Wasser eingetragen. Das Zwischenproduct bildet sich sehr rasch und scheidet sich als rothorange gallertartige Masse ab; nachdem dasselbe fertig gebildet ist, fügt man eine Lösung von 17,2 Th. Amidonaphtoldisulfosäure H — $\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$ — 13,2 Th. Soda in Wasser gelöst zu und lässt 24 Stunden rühren. Hierauf wird erwärmt, ausgesalzen, filtrirt und getrocknet. Auf gleiche Weise werden auch alle anderen gemischten Farbstoffe erhalten. Die Com-

binationen können auch in umgekehrter Reihenfolge vorgenommen werden; man erhält dann zum Theil andere Nüancen, z. B. werden 10,6 Th. Tolidin in bekannter Weise tetrazotirt und unter Rühren in eine kalt gehaltene Lösung von 17,05 Th. H-Säure und 27 Th. Soda in 500 Th. Wasser eingetragen. Nach Bildung des Zwischenproductes setzt man eine Lösung von 12 Th. Amidophenylpyrazoloncarbonsäure und 8 Th. Soda in 200 Th. Wasser zu, lässt noch etwa 12 Stunden unter Rühren stehen, erwärmt dann langsam auf etwa 80° und fällt den Farbstoff mit Salz. Nach dem Erkalten wird filtrirt und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle schwarzblau.

Verfahren zur Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen von K. Oehler (D. R. P. Nr. 109424) besteht darin, dass man den aus 2 Mol. diazotirtem p-Nitranilin bez. p-Amidoacetanilid und 1 Mol. Toluylendiaminsulfosäure erhaltenen Disazofarbstoff reducirt bez. entacetylirt, den so erhaltenen Tetraamidodisazofarbstoff mit 2 Mol. Nitrit in eine Tetrazoverbindung überführt und diese mit 2 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H oder Amidonaphtolsulfosäure G, m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin combinirt; oder erst mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H oder Amidonaphtolsulfosäure G zu einem Zwischenproduct verbindet und dieses mit je 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G, Amidonaphtoldisulfosäure H, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, α-Naphtylamin, $\beta_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin combinirt. — 22,4 Th. toluylendiaminsulfosaures Natron werden in schwach sodaalkalischer Lösung mit 27,6 Th. p-Nitranilin, das mit 13,8 Th. Nitrit auf übliche Weise diazotirt wurde, gekuppelt. Der Farbstoff scheidet sich aus. Er kann entweder durch Filtriren isolirt und reducirt oder ohne vorherige Abscheidung der Reduction unterworfen werden. Die Kuppelung kann auch in schwach essigsaurer Lösung erfolgen. Das p-Nitranilin kann ohne weitere Aenderung des Verfahrens durch die äquivalente Menge p-Amidoacetanilid ersetzt werden. Man erhält dann einen Disazofarbstoff, welcher statt der beiden Nitrogruppen zwei acetylirte Amidogruppen enthält. — 52,2 Th. des erhaltenen Dinitrodiamidodisazofarbstoffes werden in etwa 600 Th. Wasser gelöst und bei 50 bis 60° mit 240 Vol. einer Schwefelnatriumlösung, die 96 Th. krystallisirtes Schwefelnatrium enthält, reducirt. Man hält so lange auf 50 bis 60°, bis die Farbe der Lösung sich nicht mehr ändert, was nach 1 bis $1^1/_2$ Stunden der Fall ist. Die Menge des Schwefelnatriums kann ohne wesentliche Aenderung des Resultats vermehrt oder vermindert werden. Nach Beendigung der Reduction wird der Farbstoff bei gewöhnlicher Temperatur durch genaue Neutralisation mit Salzsäure oder einer anderen Mineralsäure ausgefällt. Er bildet ein schwarzes glänzendes Pulver, das sich sowohl in Sodalösung wie auch in verdünnten Mineralsäuren mit braungelber Farbe löst. — Zu dem gleichen Product gelangt man, wenn man den aus p-Amidoacetanilid erhaltenen Farbstoff mit verdünnten Alkalien oder Mineralsäuren verseift. — 22 Th. des so erhaltenen Tetraamidodisazofarbstoffes werden in salzsaurer Lösung in 6,9 Th. Nitrit unter Eiskühlung diazotirt und die rothbraune, mässig

lösliche Tetrazoverbindung mit einer wässerigen Lösung von 35 Th. Amidonaphtoldisulfosäure H und so viel Soda vereinigt, dass die Endreaction schwach alkalisch bleibt. Die Farbstoffbildung ist nach kurzer Zeit beendigt. Der durch Aussalzen gewonnene Farbstoff bildet ein grauschwarzes bis schwarzes Pulver, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. Die wässerige Lösung ist rein blau, ändert sich auf Sodazusatz nicht und wird durch verdünnte Salzsäure violett. Der Farbstoff färbt Baumwolle direct grünblau. — Die hergestellte Tetrazoverbindung wird mit 17 Th. Amidonaphtoldisulfosäure H in sodaalkalischer Lösung zum Zwischenproduct vereinigt. Zur rothblauen Lösung desselben werden 9 Th. salzsaures α-Naphtylamin, in Wasser gelöst, und so viel Soda gegeben, dass die Endreaction schwach alkalisch bleibt. Nach beendigter Farbstoffbildung wird das Product durch Salz gefällt. Der so gewonnene Farbstoff bildet ein braunschwarzes, metallglänzendes Pulver, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe löst. Die wässerige Lösung ist blauviolett, sie wird durch Soda ein wenig rother. Durch Salzsäure wird der Farbstoff als blauer Niederschlag gefällt. Der Farbstoff färbt Baumwolle direct blauviolett. Als Componenten haben bisher Verwendung gefunden: Amidonaphtoldisulfosäure H, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Amidonaphtolsulfosäure G (Pat. 53 076), α-Naphtylamin, Dioxynaphtalin.

Zur Darstellung eines gelben Wollfarbstoffes vereinigt man nach K. Oehler (D.R.P. Nr. 109 914) die aus 1 Mol. Oxalessigester und 1 Mol. p-Nitrophenylhydrazin entstehende p-Nitrophenylpyrazoloncarbonsäure mit 1 Mol. Diazosulfanilsäure. Es werden z. B. 9,4 Th. Oxalessigester, 7 Th. essigsaures Natron und 9,5 Th. p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat mit 100 cc Wasser tüchtig durchgerührt, allmählich auf 45 bis 50° erwärmt und etwa $^1/_2$ Stunde auf dieser Temperatur erhalten. Es findet dann plötzlich die Bildung des Condensationsproductes statt. Man lässt dann erkalten, setzt 21 Th. Natronlauge von 35° B. zu, rührt etwa 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und etwa 1 Stunde bei 90 bis 100°; hierauf wird durch Zugabe von 8 Th. concentrirter Schwefelsäure von 66° B., welche mit Wasser auf etwa 20proc. Säure verdünnt ist, die entstandene Nitrophenylpyrazoloncarbonsäure gefällt und filtrirt. Zur Farbstoffbildung wird dieselbe wieder in 500 Th. Wasser und 18,5 Th. Soda gelöst (mit gleichem Erfolge kann man auch die alkalische Condensationslösung direct verwenden), und bei 0° die Diazosulfanilsäure zugegeben, welche durch Auflösen von 9,7 Th. sulfanilsauren Natriums in 100 Th. Wasser, Zusatz von 3,6 Th. Natriumnitrit und Eingiessen in 20 Th. Salzsäure von 20° B. und 100 Th. Wasser erhalten wird. Nach 12stündigem Rühren wird erwärmt, mit Salz gefällt, filtrirt und getrocknet. Der so erhaltene Farbstoff bildet ein hellorange gefärbtes Pulver, welches sich in Wasser leicht mit gelber bis gelboranger Farbe löst; letztere verändert sich auf Zusatz von Mineralsäuren ein wenig nach gelb bis gelblich grün, auf Zusatz von Natronlauge wird sie etwas dunkler. — Der Farbstoff färbt

Wolle in etwas grünstichigerer Nüance als Tartrazin und egalisirt auch besser als dieses. Die Walk- und Kalkechtheit ist besser als bei Tartrazin. Während letzteres für Papierfärberei nicht brauchbar ist, kann der neue Farbstoff auch dort Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung violetter bis rother Disazofarbstoffe vom Farbwerk Mühlheim vorm. Leonhardt & Cp. (D. R. P. Nr. 114 248) besteht darin, dass man die sonst benutzte $\beta_1\alpha_3$-Aethylamidonaphtol-β_4-sulfosäure durch $\beta_1\alpha_3$-Phenylamidonaphtol-β_4-sulfosäure oder $\beta_1\alpha_3$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure ersetzt. Der aus p-Toluidin-m-sulfosäure (aus p-Nitrotoluolsulfosäure) und α-Naphtylamin in bekannter Weise gewonnene Amidoazokörper wird in Soda gelöst, mit der erforderlichen Menge Nitrit versetzt und die Lösung in kalte verdünnte Salzsäure gegossen. Wenn nach längerem Rühren die zweite Diazotirung beendet ist, combinirt man weiter mit der molecularen Menge Amidonaphtolsulfosäure in sodaalkalischer Lösung. Der Farbstoff wird durch Aufkochen und Aussalzen isolirt. — Der aus Diazo-Naphtionsäure und Cleve'scher Säure erhaltene Amidoazokörper wird in bekannter Weise weiter diazotirt. Die Diazolösung fliesst zu einer mit Soda alkalisch gehaltenen Lösung der molecularen Menge Phenylamidonaphtolsulfosäure. Die Farbstoffbildung ist nach kurzer Zeit beendet. Der Farbstoff wird durch Aussalzen in der Wärme isolirt. — Der aus p-Diazoacetanilid und Cleve'scher Säure erhaltene Amidoazokörper wird in Soda gelöst, die Lösung mit der erforderlichen Menge Nitrit versetzt und die Flüssigkeit alsdann angesäuert. Nach längerem Rühren hat sich der gelbbraune Diazoazokörper gebildet. Man fügt denselben zu einer soda-alkalischen Lösung der molecularen Menge Amidonaphtolsulfosäure, kocht nach einigem Stehen auf und salzt aus. — Amidoazobenzol wird in bekannter Weise diazotirt und mit Amidonaphtolmonosulfosäure in soda-alkalischer Lösung vereinigt. Der Farbstoff scheidet sich aus der kochenden alkalischen Lösung durch Sättigen mit Kochsalz in Kryställchen ab.

Zur Darstellung blauer Azofarbstoffe werden nach Farbwerk Mühlheim (D. R. P. Nr. 108 546) die aus α_1-α_4Diazonaphtoldisulfosäure und $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure erhaltenen Farbstoffe mit Anilin oder p-Toluidin gelinde erwärmt. Es werden z. B. 15 k des aus $\alpha_1\alpha_4$-Diazonaphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure und $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure in schwach essigsaurer Lösung hergestellten und aus der wässerigen Lösung ausgesalzenen Farbstoffes in 60 *l* Wasser heiss gelöst und die Lösung unter Rühren mit 90 *l* Spiritus versetzt, wobei sich der Farbstoff voluminös wieder ausscheidet. Man rührt alsdann 48 k p-Toluidin ein und setzt 7,5 *l* Salzsäure von 20° B. unter Rühren zu. Die so erhaltene klare blaugefärbte Flüssigkeit wird nun unter zeitweisem Rühren etwa 12 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis eine Probe die Vollendung der Reaction anzeigt. Man säuert unter Eiskühlung mit Salzsäure schwach an, verdünnt mit 5 hl Wasser, presst die Farbsäure ab und wäscht mit schwach angesäuertem Wasser nach. Das Filtrat

soll nur wenig unveränderten Farbstoff enthalten und auf Zusatz von essigsaurem Natron nicht nach Violett umschlagen. Die Farbsäure wird nun in etwa 250 *l* Wasser unter Zusatz von 5,5 k Natriumacetat lauwarm gelöst und der Farbstoff aus der blauen Lösung ausgesalzen. Wird die Tolylirung statt bei gewöhnlicher Temperatur bei etwa 60° vorgenommen, so beendigt sich die Reaction in etwa 6 Stunden. — Die Gegenwart einer Säure ist erfahrungsgemäss wesentlich. Wird die Salzsäure durch andere Säuren (z. B. Essigsäure oder Benzoësäure) ersetzt, so fallen die Resultate weniger günstig aus. — Bei Anwendung von Anilin statt p-Toluidin erfordert die Reaction längere Zeit; die erhaltenen Farbstoffe zeigen eine röthere Nüance. In derselben Weise wie oben kann unter Anwendung von $\alpha_1\alpha_4$-Diazonaphtol-$\beta_2\beta_3$-, $\alpha_2\beta_3$- oder $\alpha_2\beta_4$-disulfosäure verfahren werden. Die Reaction verläuft bei der zweiten Säure rascher, bei der ersteren wesentlich langsamer als bei der $\beta_2\alpha_3$-Disulfosäure. Die Diazonaphtolmonosulfosäuren sind für den vorliegenden Zweck weniger geeignet.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 116 565 werden die Farbstoffe aus Diazonaphtolsulfosäuren und $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure ersetzt durch solche aus diazotirter Sulfanilsäure, Naphtionsäure oder $\alpha_1\alpha_2$-Nitronaphtylaminsulfosäure und $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure. 1 Th. des Azofarbstoffes aus p-Diazobenzolsulfosäure und $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure wird in 10 Th. Wasser gelöst, die Lösung mit 2 Th. p-Toluidin und 0,5 Th. conc. Salzsäure versetzt und die Masse unter Rühren bei etwa 60° digerirt, bis eine Probe keinen weiteren Fortschritt der Nüance nach Roth hin zeigt, was schon nach 1 bis 2 Stunden eintritt. Man versetzt hierauf mit etwa dem doppelten Volumen Wasser, säuert mit Salzsäure an, digerirt einige Zeit bei gelinder Wärme, filtrirt die Farbsäure ab, löst in Natriumacetat oder Soda und salzt aus. Der erhaltene Farbstoff färbt Wolle roth. In analoger Weise erhält man mit Naphtionsäure ein Bordeaux, mit $\alpha_1\alpha_2$-Nitronaphtylaminsäuren blauviolette bis blaue Farbstoffe.

Zur Darstellung eines schwarzen Beizenfarbstoffes kuppelt das Farbwerk Griesheim Noetzel, Istel & Cp. (D. R. P. Nr. 111 330) diazotirte Pikraminsäure mit β-Oxynaphtoësäure. 20 k Pikraminsäure werden mit 30 k Salzsäure 20° B. und 7 k Nitrit diazotirt. Hierauf lässt man die Diazolösung in die Lösung von 20 k β-Oxynaphtoësäure in 60 k Natronlauge 35° B. und der nöthigen Menge Wasser einlaufen. Der Farbstoff scheidet sich sofort ab, er wird wie üblich aufbereitet. Er löst sich in heissem Wasser mit rother Farbe, von verdünnten Säuren wird er hieraus in braunrothen Flocken gefällt, von concentrirter Schwefelsäure wird er mit bläulich rother Farbe gelöst. Die Färbung auf ungebeizter Wolle ist röthlich-schwarz, auf chromirter Wolle erhält man bereits mit 2 Proc. ein ebenso intensives Schwarz als mit dem reinen, unter dem Namen Diamantschwarz bekannten Beizenfarbstoffe mit 4 Proc. Die Ausfärbungen besitzen eine hervorragende Walk- und Lichtechtheit.

Verfahren zur Darstellung chlorechter Baumwollfarbstoffe von blauer bis bordeauxrother Nüance aus $\alpha_1\alpha_4$-Naphtacetol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und den Diazoverbindungen des Dehydrothioxylidins und m-Dichlorbenzidins (m-Dichlor-p-diamidodiphenyls) der Gesellschaft für chemische Industrie (D.R. P. Nr. 113892) besteht darin, dass entweder die $\alpha_1\alpha_4$-Naphtacetol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure combinirt wird mit den Diazoverbindungen des Dehydrothioxylidins, des m-Dichlorbenzidins, den Zwischenproducten des letzteren mit 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R oder α_1-Naphtol-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure, oder dass die beiden letztgenannten Componenten combinirt werden mit dem Zwischenproducte aus 1 Mol. Naphtacetoldisulfosäure und 1 Mol. Tetrazodichlordiphenyl oder dass die aus diazotirtem Dehydrothioxylidin oder m-Dichlorbenzidin und $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in alkalischer Lösung entstehenden einfachen und gemischten Azofarbstoffe der Acetylirung unterworfen werden. — 11,5 Th. Dehydrothioxylidinsulfat werden in bekannter Weise in die Diazoverbindung übergeführt und letztere lässt man in eine abgekühlte sodaalkalische Auflösung von 14 Th. $\alpha_1\alpha_4$-Naphtacetol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure einfliessen. Nach mehrstündigem Stehen wird aufgewärmt und der Farbstoff vermittels Kochsalz gefällt. Der erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle rothviolett und unterscheidet sich von dem entsprechenden Amidonaphtoldisulfosäurefarbstoff durch röthere und reinere Nüance sowie Chlorechtheit. — 12,65 Th. m-Dichlorbenzidinbase werden mittels 28 Th. Salzsäure (21° Bé.) und 6,9 Th. Natriumnitrit in eiskalter Lösung wie üblich tetrazotirt und in sodaalkalischer Lösung mit 37 Th. Naphtacetoldisulfosäure gekuppelt. Der nach 24stündigem Rühren fertig gebildete Farbstoff wird aufgewärmt, mit Kochsalz gefällt, filtrirt und getrocknet. Er bildet ein bronzeglänzendes schwarzes Pulver und färbt ungebeizte Baumwolle direct und chlorecht tiefblau. — Die 12,6 Th. m-Dichlorbenzidin entsprechende Menge Tetrazoverbindung wird unter Zusatz von Natriumacetat mit 15,1 Th. β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure zum Zwischenproduct vereinigt. Hierauf wird eine Lösung von 18,5 Th. Naphtacetoldisulfosäure zugegeben und durch Zusatz von Soda alkalisch gemacht. Der innerhalb 24 Stunden fertig gebildete Farbstoff wird durch Kochsalz gefällt und getrocknet. Er bildet ein bronzeglänzendes braunschwarzes Pulver und färbt ungebeizte Baumwolle direct feurig bordeauxroth. — Zu einem analogen Farbstoff gelangt man, wenn man das Tetrazodichlordiphenyl zuerst mit 1 Mol. Naphtacetoldisulfosäure zum Zwischenproduct vereinigt und Naphtylamindisulfosäure R als Schlusscomponente anwendet. Farbstoffe von blauerer Nüance werden erhalten, wenn an Stelle der Naphtylamindisulfosäure R, α_1-Naphtol-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure oder Monoalkylchromotropsäure verwendet werden. — 1 Th. des staubfein gepulverten und salzfreien Farbstoffes, aus 1 Mol. diazotirtem Dichlorbenzidin und 2 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in alkalischer Lösung gekuppelt, wird mit 0,7 Th. Essigsäureanhydrid, 0,7 Th. Eisessig und 0,2 Th. Natriumacetat zum Sieden erhitzt und unter Rühren

und gleichzeitigem langsamen Abdestilliren des Eisessigs acetylirt. Der acetylirte Farbstoff wird mit Wasser gewaschen und getrocknet oder durch Umlösen aus verdünnter warmer Sodalösung gereinigt. Ebenso wird verfahren bei der Acetylirung des Farbstoffes aus Diazodehydrothioxylidin und $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Verfahren zur Darstellung eines grünen substantiven Trisazofarbstoffs von J. R. Geigy & Cp. (D. R. P. Nr. 116521) besteht darin, dass an Stelle der im Pat. 66351 und 71302 verwendeten Monoazofarbstoffe hier der Monoazofarbstoff aus diazotirtem o-Chloranilin und Amidonaphtoldisulfosäure H mit Tetrazodiphenyl zu einer Zwischenverbindung vereinigt und diese mit Phenol combinirt wird. 18,5 k Benzidin werden in bekannter Weise tetrazotirt und mit einer Paste, enthaltend 45 k des Farbstoffs aus diazotirtem o-Chloranilin und Amidonaphtoldisulfosäure H, gut verrührt; alsdann macht man durch Zusatz von Soda alkalisch und fügt 9,3 k Phenol hinzu. Nach mehrstündigem Rühren ist die Farbstoffbildung beendigt. Der Farbstoff wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle lebhaft grün.

Verfahren zur Darstellung gemischter Trisazofarbstoffe mit $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in Mittelstellung nach Chemische Fabrik vorm. Sandoz (D. R. P. Nr. 109161) ist dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol. des in saurer Lösung erhaltenen einfachen Azofarbstoffes aus diazotirter $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und α-Naphtylamin in sodaalkalischer Lösung mit 1 · Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins zu einem Zwischenproduct vereinigt und dasselbe alsdann mit 1 Mol. einer Amidonaphtolsulfosäure weiterkuppelt. 34,2 k des sauren Natronsalzes der $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (100proc.) werden mit 6,9 k Nitrit diazotirt und die etwa 3 hl betragende Suspension der Diazonaphtolsulfosäure mit der abgekühlten Lösung von 14,3 k α-Naphtylamin in 12,5 k Salzsäure von 21° B. und 4 hl Wasser vereinigt. Der Farbstoff scheidet sich grösstentheils als braunviolettes Pulver ab und wird nach Verlauf von 24 Stunden durch Zusatz von 8 k Natron in Lösung gebracht, alsdann mit der Lösung von 30 k Soda versetzt und bei 10° rasch die 18,4 k Benzidin entsprechende Tetrazodiphenyllösung eingeführt. Zu dem sofort als schwarzvioletter, gallertiger Niederschlag sich ausscheidenden Zwischenproduct lässt man nunmehr die Lösung von 23,9 k Amidonaphtolsulfosäure γ in 4 k Natron und 5 hl Wasser zufliessen. Bei fortgesetztem Rühren ist die Combination nach 24 Stunden beendigt. Man filtrirt direct, ohne Salzzusatz, kalt ab und trocknet. Der so erhaltene Trisazofarbstoff färbt ungebeizte Baumwolle aus neutralem oder sodaalkalischem salzhaltigem Bade intensiv violettschwarz. Er löst sich leicht mit violettschwarzer Farbe in heissem Wasser, wird hieraus auf Zusatz von Mineralsäure als blaues Pulver gefällt, während kaustische Alkalien, in geringer Menge rothviolett färbend, im Ueberschuss eine schwarzblaue Fällung erzeugen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blau. — Kuppelt man die aus

21,2 k Tolidin erhaltene Tetrazolösung in sodaalkalischer Lösung mit dem nach dem 1. Beispiel erhaltenen einfachen Azofarbstoffe aus 34,2 k $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und 14,3 k α-Naphtylamin und gibt zu diesem Zwischenproducte die Lösung von 34,1 k $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (saures Natronsalz, 100proc.) in 4 k Natron und 5 hl Wasser, so geht das auch hier als gallertiger Niederschlag ausgeschiedene Zwischenproduct rasch in einen zum Theil mit blauschwarzer Farbe in Lösung gehenden Trisazofarbstoff über. Man kocht nach Verlauf von 12 Stunden auf und salzt aus. Der Farbstoff erzeugt aus salzhaltigem Bade kräftige blauschwarze Nüancen, die in hellen Tönen den mit Indoinblau erzeugten Färbungen sehr nahe kommen.

Verfahren zur Darstellung substantiver brauner Polyazofarbstoffe derselben Chem. Fabrik (D.R.P. Nr. 114638) besteht darin, dass man 1 Mol. des einfachen Azofarbstoffes aus β_1-Diazo-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und einem m-Diamin zuerst in alkalischer Lösung mit 1 Mol. einer Diazoverbindung zu einem primären Disazofarbstoff kuppelt und diesen alsdann in molecularen Verhältnissen mit den Zwischenproducten aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl und 1 Mol. Salicylsäure weiter kuppelt. Es werden z. B. 34,1 k $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (100proc. saures Natronsalz) in gewohnter Weise diazotirt und hierauf mit einer neutralen Lösung von 12,2 k m-Toluylendiamin in etwa 4 hl Wasser gekuppelt. Der nach einigen Stunden gebildete Monoazofarbstoff wird mit 4 k Natron in Lösung gebracht, mit 48 k Soda versetzt und bei 10° nunmehr mit 23,4 k $\alpha_1\alpha_2$-Diazonaphtalinsulfosäure gekuppelt, wobei die gelbbraune Farbe der Lösung in dunkelrothbraun umschlägt. Nach dreistündigem Rühren ist der Disazofarbstoff fertig gebildet und man trägt nun hierzu unter gutem Umrühren das aus der Tetrazoverbindung von 18,4 k Benzidin durch Kuppelung mit einer alkalischen Lösung von 15 k Salicylsäure erhaltene Zwischenproduct ein. Nach 12 Stunden wärmt man die gebildete tiefbraune Lösung auf 40° an, hält hierbei 6 Stunden, kocht dann auf, salzt aus, presst und trocknet. — Nach diesem Verfahren können sämmtliche analogen Combinationen ausgeführt werden, und zwar unter Ersatz des im einfachen Azofarbstoff verwendeten m-Toluylendiamins durch m-Phenylendiamin, der zur Weiterkuppelung verwendeten $\alpha_1\alpha_2$-Diazonaphtalinsulfosäuren durch die Diazoverbindungen der isomeren Naphtylaminmonosulfosäuren der Sulfo- und Carbonsäuren des Anilins und seiner Homologen, des m- und p-Nitranilins, des α- und β-Naphtylamins und endlich des Benzidinsalicylsäure-Zwischenproductes durch das Tolidinsalicylsäure-Zwischenproduct. Die Nüance der so entstehenden Farbstoffe wechselt namentlich je nach der Wahl der mit den einfachen Azofarbstoffen gekuppelten Diazoverbindungen von gelbbraun bis dunkelbraun. Die Diazoderivate des m-Nitranilins sowie der Anilinsulfosäuren geben mehr gelbstichige, diejenigen des p-Nitranilins und der Naphtylaminderivate mehr dunkelbraune Töne. — Sämmtliche Farbstoffe dieser Reihe werden in Form dunkelbrauner Pulver erhalten, die in Alkohol

schwer löslich sind, sich dagegen in heissem Wasser leicht mit brauner Farbe lösen.

Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen von E. Conrad und E. v. Motesiczky (D. R. P. Nr. 110 767) ist dadurch gekennzeichnet, dass man aromatische Diazo- bez. Tetrazoverbindungen auf alkalische Lösungen von Zuckerarten aus der Gruppe der Mono-, Di- oder Polysaccharide einwirken lässt. Das rothbraun gefärbte Endproduct erhält man im Allgemeinen, wenn man irgend welche Reactionsgemische der drei Bestandtheile (Glukose, m-Diazobenzoësäure und Alkali) nach Beendigung der ersten Stickstoffentwickelung sofort mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt und die Lösung mit der ausgefallenen Substanz zum Kochen erhitzt, bis das obenauf schwimmende Reactionsproduct keinen Stickstoff mehr entwickelt. Die Reinigung des nach dem Erkalten erstarrten Productes geschieht durch Umlösen. Ein gutes Mengenverhältniss ist: 1 Mol. Zucker, 1 Mol. m-Diazobenzoësäure, 3 Mol. Alkali. Von besonderer Bedeutung erscheint die leichte Darstellbarkeit aller wasserunlöslichen, hierher gehörigen Farbstoffe auf der thierischen Faser; die speciell vom Benzidin und den ihm analogen bez. homologen Basen sich ableitenden Farbstoffe lassen sich überdies auch auf der pflanzlichen Faser mit Leichtigkeit direct darstellen. — Durch Behandeln von Wolle, Seide und (in den angeführten speciellen Fällen) von Baumwolle mit alkalischen Lösungen von Zucker und mit Lösungen diazotirter primärer aromatischer Amine erhält man direct Auffärbungen in den oben beschriebenen Nüancen auf der Faser. Am besten geht man hierbei so vor, dass man die Faser zunächst mit einer kalten alkalischen Lösung eines Zuckers tränkt, hierauf mit einer neutralen Diazolösung behandelt und schliesslich durch Behandeln mit Seifen oder Alkalilösung den Farbstoff vollständig entwickelt, somit aus drei nahezu farblosen Bädern färbt. Je nach der Menge Alkali, die dem ersten Bade zugesetzt wurde, erhält man hierbei verschiedene Nüancen. Die so erhaltenen Färbungen sollen ausserordentlich säure-, seifen- und lichtecht sein. Bei der angegebenen Färbemethode ist die Bildung von heller gefärbten Zwischenproducten auf der Faser besonders gut zu beobachten. — Der zu färbende Wollsträhn wird zuerst in ein Bad geführt, das etwa 100 g Rohrzucker und 20 g Aetznatron im Liter enthält und auf mindestens 10° abgekühlt ist, und hierauf in ein zweites Bad gebracht, das etwa $^1/_2$ Grammmolecül diazotirtes p-Toluidin im Liter enthält, und in dem die freie Säure durch Zugabe von Natriumcarbonat neutralisirt wurde. Der Strähn wird hierauf gewaschen und in auf etwa 35° erwärmtes Wasser gebracht, das etwa 0,5 Proc. Aetznatron enthält.

Das Zusatzpat. Nr. 110 903 empfiehlt die Isolirung von mit aromatischen Diazokörpern bei Gegenwart von Alkali unter Stickstoffabspaltung und unter Bildung von dunkleren Farbstoffen reagirenden heller gefärbten Zwischenproducten durch Einwirkung von Diazocarbonsäuren oder Diazosulfosäuren auf Zuckerarten bei Gegenwart von Alkali. 1 Mol. m-diazobenzoësaures Natron wird mit 1 Mol. Glukose und 2 Mol.

Aetznatron in ungefähr 4 *l* Wasser bei etwa 10° zusammengebracht. Nach Beendigung der Stickstoffentwickelung, d. h. nach beiläufig 2 Stunden, wird das Reactionsgemisch zum Kochen erhitzt, bis die anfangs dunkle Lauge sich heller zu färben beginnt. Man kühlt darauf ab und fällt das gebildete bräunlichgelbe Reactionsproduct mit Säure aus, wobei Erwärmung zu vermeiden ist, da sich sonst das Reactionsproduct theilweise unter Bildung des im Hauptpatent erwähnten rothbraunen Endproductes zersetzt. Die Reinigung geschieht durch Umfällen. Das erhaltene bräunlichgelbe Pulver reagirt, in Alkali gelöst, mit einem Ueberschuss von irgend welchen aromatischen Diazosubstanzen unter Stickstoffabspaltung unter Bildung wasserlöslicher Farbstoffe, die in der gleichen Weise gereinigt werden.

Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen von Levinstein Limited (D. R. P. Nr. 115 990) besteht darin, dass der nach dem Verfahren des Hauptpatentes (102 160; J. 1899, 654) aus der einseitig diazotirten $\alpha_1\,\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-monosulfosäure und γ-Amidonaphtolsulfosäure erhältliche Amidoazofarbstoff hier weiter diazotirt und mit 1 Mol. der folgenden Bestandtheile combinirt wird: a) m-Phenylendiamin, b) m-Toluylendiamin, c) Resorcin. — Ferner wird der aus der einseitig diazotirten $\alpha_1\,\alpha_2$-Naphtylendiamin-β_1-monosulfosäure und γ-Amidonaphtolsulfosäure erhältliche Amidoazofarbstoff unter Benutzung des im Pat. 64 389 beschriebenen Verfahrens tetrazotirt und mit 2 Mol. der folgenden Componenten combinirt: a) m-Phenylendiamin, b) m-Toluylendiamin, c) Resorcin.

Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe von H. Goldschmidt und G. Keppeler (Ber. deutsch. 1900, 893).

6. **Sonstige Farbstoffe.** Verfahren zur Darstellung der Leukogallocyanine, d. h. der hydrirten Gallocyanine von Durand, Huguenin & Cp. (D. R. P. Nr. 108 550) besteht darin, dass die Gallocyanine in Lösung oder in Suspension mit Reductionsmitteln, die mit denselben keine der in dem Pat. 104 625 (J. 1899, 656) beschriebenen schwefelhaltigen Leukoverbindungen bilden können, behandelt werden. — Man suspendirt 33 k Gallaminblau (durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallaminsäure erhaltenes Gallocyanin) oder eine äquivalente Menge eines anderen Gallocyanins in 6 hl lauwarmem Wasser, fügt 12 k Salzsäure und hierauf allmählich unter kräftigem Umrühren 20 k Zinkstaub (oder eine äquivalente Menge eines anderen in saurer Lösung wirkenden Reductionsmittels) hinzu; nachdem die Reduction ungefähr beendet ist, werden noch 20 k Salzsäure zugesetzt (bei Anwendung von Zinn muss von vornherein alle Säure zugesetzt werden), worauf auf 80 oder 90° erhitzt und dann filtrirt wird; aus der filtrirten und abgekühlten Flüssigkeit kann das Leukoderivat ausgesalzen werden. Dasselbe wird zu seiner Reinigung in warmem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser wieder aufgelöst, worauf man erkalten lässt und das Leukoderivat aussalzt. Dieses Leukogallocyanin stellt sich als grün-

liche Masse dar, welche nach Belieben mit Wasser in eine Pasta übergeführt oder auch getrocknet werden kann. Es ist in Wasser mit fahl bräunlich grüner Färbung und in concentrirter Schwefelsäure mit dichroitischer, weinrother Färbung löslich, durch Zusatz von geringen Mengen von Oxydationsmitteln geht die Färbung dieser Lösung in Schwefelsäure in intensiv blau über. — Man suspendirt einerseits 33 k gewöhnliches Gallocyanin oder eine äquivalente Menge eines anderen Gallocyanins in 6 hl Wasser; andererseits bringt man in ein von aussen abkühlbares, geschlossenes Gefäss nach einander 33 *l* Wasser, 33 k Natriumbisulfit von 38° B., 10 k Zinkstaub und allmählich 14 k Salzsäure. Das so erhaltene Gemenge wird allmählich in die zuerst erwähnte Gallocyanin-Suspension eingetragen. Nachdem die Reduction ungefähr beendet, setzt man noch 15 k Salzsäure hinzu, erhitzt auf ungefähr 80°, filtrirt, lässt erkalten und salzt das Leukoderivat aus. Dasselbe enthält keinen Schwefel. — Man bringt nach einander in ein geschlossenes Gefäss 4 hl warmes Wasser, 36 k des durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodiäthylanilin oder salzsaurem Diäthylamidoazobenzol auf Gallaminsäure erhaltenen Gallocyanins oder eine äquivalente Menge eines anderen Gallocyanins und nachher 86 k einer 10proc. Lösung von Natriumsulfid (oder einer äquivalenten Menge eines anderen in alkalischer Lösung wirkenden Reductionsmittels), welche mit 24 k 30proc. Natronlauge vermengt worden sind. Zur Erhitzung des Inhalts des Apparates und zur gleichzeitigen Verdrängung der Luft lässt man unter Umrühren der Masse einen Dampfstrom durch den Apparat treten. Nachdem die Auflösung vollendet ist und die erhaltene Lösung eine fahlbraune Färbung aufweist, wird die Flüssigkeit in einen anderen Behälter, welcher mit einem Kaminabzug versehen ist und 66 k mit 1 hl warmen Wassers verdünnte Salzsäure enthält, gegossen. Man rührt stark um, filtrirt und salzt das Leukoderivat aus. — Die verschiedenen Leukogallocyanine lassen sich beinahe mit der gleichen Leichtigkeit zu Farbstoffen oxydiren. Die Oxydationsfähigkeit der Leukogallocyanine hängt jedoch von der Menge freier Mineralsäure, welche denselben beigemischt ist, ab. Die Leukogallocyanine oxydiren sich um so rascher, je weniger freie Mineralsäure sich in denselben vorfindet. Sie oxydiren sich auch rascher in verdünnten als in concentrirten Lösungen, wahrscheinlich weil in verdünnten Lösungen eine Dissociation ihres Chlorhydrats eintritt.

Verfahren zur Darstellung brauner Beizenfarbstoffe aus Rufigallussäure der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 114 263) besteht darin, dass man Rufigallussäure mit Halogenen behandelt. 10 k Rufigallussäure werden in 100 k Eisessig äusserst fein vertheilt und unter kräftigem Rühren 15 k Brom zugegeben. Der Eintritt der Reaction gibt sich schon äusserlich durch einen Farbenumschlag des suspendirten Körpers von Roth nach Gelb hin zu erkennen. Genau verfolgen kann man den Verlauf der Reaction vor dem Spectroskop, indem das Spectrum der Rufigallussäure verschwindet und dem Spectrum der Bromrufigallussäure Platz macht.

Durch Erhitzen auf 80 bis 90° führt man die Reaction zu Ende. Nach Erkalten der Schmelze erhält man durch Filtriren das Bromproduct in schönen, rothen Nädelchen. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist die Bromrufigallussäure ziemlich schwer mit gelbrother Farbe löslich. In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit violetter Farbe, welche auf Zusatz von Borsäure nach Blau hin umschlägt. Das Spectrum zeigt ein breites Band zwischen Roth und Gelb und ist gegen das der Rufigallussäure nach Roth hin verschoben. Chromgebeizte Wolle wird in kräftigen, rothbraunen Nüancen gefärbt. — 10 k Rufigallussäure werden in 400 k Monohydrat gelöst und bei einer Temperatur von 110 bis 115° getrocknetes Chlorgas eingeleitet, bis eine in borsäurehaltiger Schwefelsäure gelöste Probe vor dem Spectroskop keine Aenderung mehr zeigt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze durch Eingiessen in Wasser in bekannter Weise aufgearbeitet. Die so erhaltene Chlorrufingallussäure stellt eine braunrothe bis gelbrothe Paste dar und ist in allen Punkten dem Bromderivate sehr ähnlich. Die Farbe der Lösungen, sowie die Färbe- und spectroskopischen Eigenschaften sind fast die gleichen wie die des Bromderivats.

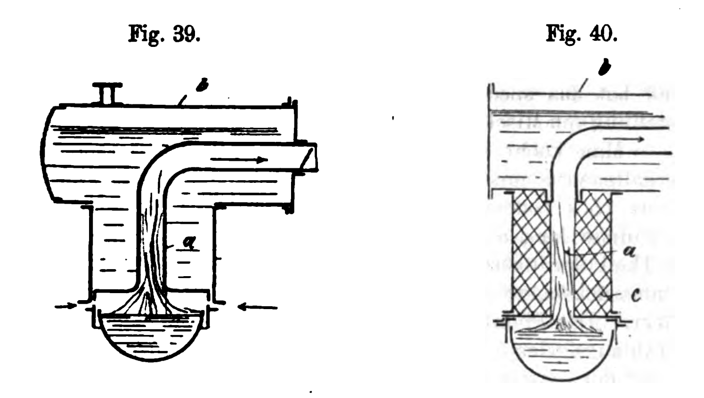
Zur Kenntniss des Chlorophylls gibt L. Marchlewski (J. prakt. 61, 289; 62, 247) Beiträge. — J. Formanek (J. prakt. 61, 310) untersuchte den Farbstoff der rothen Rübe. — Nach K. G. Zwick (das. S. 58) enthält Orlean kein Orellin.

Zur Erzeugung von Russ aus Gas wurde nach R. Thalwitzer (D. R. P. Nr. 109 826) bisher fast ausschliesslich aus Paraffinöl gebildetes Oelgas verwendet. Dieses Oelgas kann aber, obwohl es alle Eigenschaften besitzt, die zur Gewinnung von gutem, für die besten Illustrationsfarben geeigneten Russ nöthig sind, gegenwärtig kaum mehr zur Russerzeugung Verwendung finden, da das als Rohmaterial verwendete Paraffinöl zu hoch im Preise steht. Nach vorliegendem Verfahren wird aus geringwerthigen, brennbaren Gasen, wie Steinkohlen-Leuchtgas oder gekühlten Hochofen-Gichtgasen und aus Benzol- oder ähnlichen Dämpfen ein Gemisch hergestellt, dessen Kohlenstoffgehalt dem Kohlenstoffgehalt von gutem Oelgas annähernd entspricht. Dieses Gemisch wird durch Rohrleitungen den Brennern der zur Darstellung von Russ dienenden Apparate zugeführt und verbrannt. Um ein Condensiren der Benzoldämpfe in längeren Rohrleitungen zu verhüten, ist es erforderlich, das Gefäss, in welchem das Gas mit dem Benzoldampf gemischt wird, sowie die Rohrleitungen vom Mischgefäss bis zu dem Russ erzeugenden Brenner zu heizen, was am besten durch Wasserdampfmäntel erzielt wird, aber auch durch heisses Wasser oder andere Mittel erfolgen kann.

Herstellung von specifisch schwerem Lampenruss. G. Wegelin (D. R. P. Nr. 114 220) erweitert das Pat. 105 633 dahin, dass die Aenderung des Hitzegrades der Verbrennungsflamme dadurch geschieht, dass derselben von aussen her oberhalb der Flammenbasis ein Theil ihrer Wärme durch Ableitung an geeignete, um den Verbrennungskanal gelagerte Medien entzogen wird, so dass auf diese Weise eine

Abkühlung der Flamme und eine hieraus resultirende Veränderung des specifischen Gewichtes des erhaltenen Russproductes erreicht wird (Fig. 39 und 40). Soll die Verminderung der spec. Dichte des Russes sehr gross sein, so muss auch die Flamme entsprechend stark abgekühlt werden, und es empfiehlt sich dann, als die Hitze aufnehmenden Wärme-

Fig. 39. Fig. 40.



leiter, ähnlich wie dies in den Pat. 44 871 und 40 909 vorgeschlagen ist, Wasser zu verwenden. Nach Fig. 39 tritt die Wärme direct von der Flamme durch den Ofenmantel *a* hindurch an die im Kessel *b* befindlichen Wassermengen. Soll das specifische Gewicht jedoch geringere Abweichungen erfahren, so darf die Abkühlung der Verbrennungsflamme auch keine so intensive wie vorstehend beschrieben sein, man schaltet daher vortheilhaft zwischen der Russflamme und dem als Wärmeleiter dienenden Wasser eine Schicht *c* (Fig. 40) aus feuerfestem, die Wärme schlecht leitendem Material ein.

Aetherische Oele u. dgl.

Gewinnung von reinem Phenylpropylalkohol. Nach Schimmel & Cp. findet sich in einigen natürlich vorkommenden Harzen und Balsamen, wie z. B. Xanthorreaharz, Tolubalsam, Storax, Perubalsam, ausser Zimmtalkohol Phenylpropylalkohol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2OH$. Während es nicht gelingt, aus dem diesen Harzen und Balsamen entstammenden Gemisch von Phenylpropylalkohol und Zimmtalkohol den Phenylpropylalkohol durch Fractioniren rein darzustellen, gelangt man zu demselben leicht und in fast quantitativer Ausbeute, wenn man das Gemisch beider Alkohole mit etwa der gleichen Gewichtsmenge concentrirter Ameisensäure oder auch mit einer entsprechenden Menge verdünnter Ameisensäure, mit oder ohne Zusatz von wasserentziehenden Mitteln, wie Oxalsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Chlorzink u. dgl., einige Stunden auf dem Wasserbade oder zum Kochen erhitzt, wobei der Phenylpropylalkohol in den Ameisensäureester übergeht, während der

Zimmtalkohol vollständig in ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Harz umgewandelt wird. Man fällt das Reactionsproduct durch Zusatz von Wasser oder destillirt die überschüssige Ameisensäure ab und verseift das erhaltene Gemisch von nicht flüchtigem Harz und dem Phenylpropylformiat oder auch das aus diesem Gemisch durch Wasserdampf zuvor abdestillirte Formiat und fractionirt schliesslich nochmals den so gewonnenen Phenylpropylalkohol. Der so rein gewonnene Phenylpropylalkohol siedet unter normalem Druck bei 235°, unter 12 mm Druck bei 119° und hat das spec. Gewicht 1,007 bei 15°. Der Alkohol soll für die Herstellung von Mischungen für Parfümeriezwecke Verwendung finden. — Man kocht z. B. 10 k des aus genannten Harzen und Balsamen erhaltenen Gemisches von Phenylpropylalkohol und Zimmtalkohol mit 10 bis 15 k concentrirter Ameisensäure von 1,22 bis 1,20 spec. Gew. 1 Stunde lang am Rückflusskühler. Alsdann destillirt man den grössten Theil der überschüssigen Ameisensäure ab und treibt aus dem Destillationsrückstande das gebildete Phenylpropylformiat mit Wasserdampf über. Das Phenylpropylformiat wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder durch Schütteln mit starker wässeriger Aetzlauge verseift und der entstandene Phenylpropylalkohol mit Wasserdampf und im Vacuum rectificirt. Man kann auch nach dem Abdestilliren der überschüssigen Ameisensäure das Reactionsproduct direct mit Alkalien verseifen und den Alkohol, wie angegeben, durch Destillation weiter reinigen. — Bei Anwendung von nicht wasserfreier Ameisensäure bereitet man ein Gemisch von 20 bis 30 k Ameisensäure mit 2 bis 3 k wasserfreier Oxalsäure oder Chlorzink oder 1 bis 2 k concentrirter Schwefelsäure, gibt zu diesem Gemisch 10 k des mit Zimmtalkohol verunreinigten Phenylpropylalkohols und erhitzt 1 Stunde am Rückflusskühler. Nachdem die Reaction beendet ist, behandelt man weiter wie im 1. Beispiel.

Zur Gewinnung der alkoholischen Bestandtheile des ostindischen Sandelholzöles (Santalols) wird nach Heine & Cp. (D. R. P. Nr. 110485) das rohe Sandelholzöl mit Alkalien oder analog wirkenden Mitteln verseift und das verseifte Oel der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. 6 k rohes Sandelholzöl werden mit einer Lösung von 0,6 k KOH (oder der äquivalenten Menge NaOH oder anderer verseifend wirkender Chemikalien) in 2 k 90proc. Sprit vermischt und 2 bis 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das verseifte Oel wird gut mit Wasser, dann nach der Entfernung der Hauptmenge des Alkalis mit etwas essigsäurehaltigem Wasser gewaschen und wiederholt im Vacuum durchfractionirt. Geringe Mengen stark und eigenthümlich riechender Substanzen, sowie die Sesquiterpene gehen dabei zuerst über, dann folgt bei 165° (12 mm Druck) das Santalol und zuletzt kleine Mengen sehr dickflüssiger Bestandtheile, während im Destillirkolben eine zähe Masse zurückbleibt. Das so gewonnene Santalol, welches 75 bis 80 Proc. der Gesammtmenge des angewendeten Sandelholzöles ausmacht, ist ein farbloses, dickflüssiges Oel und löst sich völlig

klar in 3 Th. 70proc. Spiritus bei 20°. Sein spec. Gew. ist 0,979 bis 0,980 bei 15°, sein Siedepunkt liegt bei 303 bis 306°. Das Santalol dürfte als der medicinisch wirksame Träger des ostindischen Sandelholzöles anzusehen sein, und es ist anzunehmen, dass ihm gewisse unangenehme Nebenwirkungen des rohen Sandelholzöles nicht eigen sind. Das Santalol soll als Arzneimittel an Stelle des Sandelholzöles Verwendung finden.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 116815 wurde gefunden, dass eine schnelle und deshalb billige Trennung der einzelnen Bestandtheile des verseiften Sandelholzöls sich erzielen lässt, wenn man den zur Destillation verwendeten Wasserdampf vorher überhitzt. Das Santalol destillirt dabei unzersetzt über und besitzt die im Hauptpatent angegebenen Eigenschaften.

Verfahren zur Darstellung von Jonon aus Cyclocitral und Aceton von Haarmann & Reimer (D. R. P. Nr. 116637) besteht darin, dass man die beiden genannten Verbindungen mittels eines alkalischen Mittels mit einander condensirt. Man versetzt ein Gemisch aus 50 Th. rohem Cyclocitral und 100 Th. Aceton mit der Auflösung von 5 Th. Natrium in wenig Alkohol und überlässt die klare Flüssigkeit etwa 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Man neutralisirt mit Weinsäure oder einer anderen Säure, treibt das gebildete Jonon im starken Dampfstrom über und unterwirft es der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume, indem man die unter 16 mm Druck zwischen 130 bis 140° siedende Fraction als Jonon auffängt. Das durch ausreichendes Fractioniren gereinigte Jonon hat bei 21° ein spec. Gewicht von 0,9435 und ist reich an der als β-Jonon beschriebenen Spielart des Jonons. Unter der Einwirkung einer mit Alkohol versetzten Auflösung von salzsaurem Semicarbazid in Natriumacetatlösung liefert das aus Cyclocitral dargestellte Jonon reichliche Mengen des bei 148° schmelzenden β-Jononsemicarbazons. Das aus seinem krystallisirten Semicarbazon in bekannter Weise in Freiheit gesetzte β-Jonon gibt in essigsaurer Lösung mit p-Bromphenylhydrazin das für β-Jonon charakteristische, bei 116° schmelzende p-Bromphenylhydrazon.

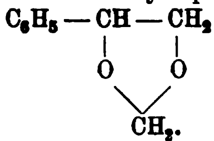
Zur Darstellung von Cyclocitral wird nach A. Strebel (D. R. P. Nr. 108335) Citral mit Cyanessigsäure bez. einem Salz oder Ester der Cyanessigsäure zu Citralidencyanessigsäure bez. einem Salz oder Ester der Citralidencyanessigsäure condensirt. Die Citralidencyanessigsäure bez. das betreffende Derivat derselben wird nach dem durch das Pat. 75062 bekannten Verfahren in die entsprechende isomere cyclische Verbindung umgewandelt und das dabei gewonnene Rohproduct direct bei ausreichend hoher Temperatur mit Alkalilauge bez. Alkalilauge unter Zusatz eines gelinden Oxydationsmittels behandelt. Man kann aus dem Reactionsproduct durch fractionirte Destillation ein hochproc. Cyclocitral bereiten, indem man die bei 15 mm Druck zwischen 80 bis 110° siedende Fraction aussiedet. — Cyclocitral soll zur Darstellung von β-Jonon dienen. Die chemische Natur des Cyclocitrals wird durch

die in alkalischer Lösung eintretende Condensation von Cyclocitral mit Aceton, welche direct zu β-Jonon führt, in schärfster Weise gekennzeichnet. — Es werden z. B. 100 Th. Cyanessigsäure, in 300 Th. Wasser gelöst, mit der Lösung von 60 Th. Natriumhydroxyd in 300 Th. Wasser und sodann mit einer Mischung aus 180 Th. Citral und 100 Th. Alkohol versetzt. Nach kurzem Schütteln klärt sich die anfangs trübe Flüssigkeit unter Erwärmen. Beim Ansäuern scheidet sich die Citralidencyanessigsäure zunächst als Oel ab, welches allmählich krystallinisch erstarrt. Die erstarrte rohe Citralidencyanessigsäure wird durch etwa 12stündiges Kochen am Rückflusskühler mit einer Lösung von etwa 80 Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure in 600 Raumtheilen Wasser in die entsprechende cyclische Isomere umgewandelt. Man trennt gleichzeitig gebildete, neutral reagirende Nebenproducte durch Aufnahme der rohen Säure in Alkalilauge und Ausäthern der alkalischen Lösung ab. Die aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällte cyclische Citralidencyanessigsäure bildet einen schwerflüssigen Syrup. — Behufs Abspaltung von Cyclocitral aus dieser syrupösen Cyclocitralidencyanessigsäure löst man die rohe, aus 180 Th. Citral gewonnene Säure in wenig Alkalilauge und behandelt die Lösung in einem Destillationsapparate mit einem starken Dampfstrom, indem man gleichzeitig eine Auflösung von 200 Th. Kaliumhydrat in wenig Wasser hinzutropfen lässt. Das im Kühler condensirte Oel enthält das gebildete Cyclocitral. Die unter 15 mm Druck bei 80 bis 100° siedende Fraction dieses Oeles bildet eine gelb gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit. Die Abspaltung von Cyclocitral aus Cyclocitralidencyanessigsäure kann auch in der Weise geschehen, dass man die aus 180 Th. Citral gewonnene Cyclocitralidencyanessigsäure mit einer Auflösung von 300 Th. Kaliumhydrat in 300 Th. Wasser und etwa 300 Th. Xylol 10 bis 12 Stunden am Rückflusskühler kocht, die abgetrennte Xylolschicht trocknet und im Vacuum fractionirt, indem man als Cyclocitral die unter 15 mm Druck zwischen 80 bis 110° übergehende Fraction sammelt. — Um die Abspaltung von Cyclocitral zu erleichtern, kann man in dem einen wie im anderen Falle kleine Mengen eines gelinde wirkenden Oxydationsmittels, z. B. Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Baryumsuperoxyd, Natriumsuperoxyd u. s. w. hinzufügen. — An Stelle von freier Cyanessigsäure kann man bei dem beschriebenen Verfahren auch ein lösliches Salz der Cyanessigsäure oder einen ihrer Ester anwenden. Wenn man Ester der Cyanessigsäure benutzt, so muss die alkalische Flüssigkeit schliesslich erhitzt werden, bis die darauf schwimmenden Ester der Citralidencyanessigsäure und der Cyanessigsäure verseift sind und eine klare Lösung entstanden ist.

Die Darstellung eines Riechstoffs, Anthranilsäuremethylester, geschieht nach H. u. E. Erdmann (D. R. P. Nr. 110386) durch Behandlung einer methylalkoholischen Lösung von Anthranilsäure mit Mineralsäuren und Zerlegung des Reactionsproductes durch Alkalien. In eine Lösung von 1 Th. Anthranilsäure in 5 Vol. Methylalkohol wird trockenes Salzsäuregas eingeleitet; es bildet sich zunächst salzsaure

Anthranilsäure. Man kann daher auch direct von der gepulverten salzsauren Anthranilsäure ausgehen, dieselbe mit Methylalkohol übergiessen und in die Mischung Salzsäuregas einleiten. Die Flüssigkeit erwärmt sich bis zum Sieden, und es tritt allmähliche Lösung ein. Nach Sättigung lässt man einige Stunden stehen und erhitzt schliesslich 1 Stunde lang im Wasserbade am Rückflusskühler. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von salzsaurem Methylester. Der Methylalkohol wird nun abdestillirt, der Rückstand mit Soda übersättigt, das ausfallende Oel im Scheidetrichter abgetrennt, gewaschen und im Vacuum destillirt. Innerhalb weniger Grade geht der beim Erkalten zur Krystallmasse erstarrende Ester über, welcher durch nochmaliges Fractioniren oder Abtreiben mit Wasserdampf leicht in ganz reinem Zustande erhalten werden kann. An Stelle der Salzsäure können zur Darstellung des Esters auch andere starke Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, sowie starke organische Sulfosäuren dienen. Was den Methylester der Anthranilsäure am meisten auszeichnet, ist sein angenehmer, ausserordentlich anhaftender und charakteristischer Blumengeruch. Derselbe erinnert an Orangenblüthen. Hierbei wird bemerkt, dass die Eigenschaft, ein intensiver Riechstoff zu sein, nur dem *Methylester* der Anthranilsäure zukommt.

Zur Darstellung von nach Jasmin riechenden Stoffen werden nach *A. Verley* (D. R. P. Nr. 109 176) 50 g Phenylglykol, 500 g Wasser, 125 g Schwefelsäure von 66 Proc. und 100 g Formaldehyd von 40 Proc. im Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein leichtes Oel aus, welches auf der Oberfläche schwimmt. Es wird gesammelt, mit Aether extrahirt und dann im luftleeren Raume rectificirt. Das Product soll die Constitution eines Methylenphenylglykoläthers besitzen:



Es hat den charakteristischen Jasmingeruch und bildet eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit. Man kann auch das Phenylglykol durch eines seiner Homologen, das Tolylglykol, ersetzen. Das Verfahren und die Mengenverhältnisse sind dieselben wie in vorstehendem Beispiel. — Andere Verbindungen dieser Klasse kann man erhalten, wenn man die in der Seitenkette zwischen den beiden Sauerstoffatomen befindliche CH_2-Gruppe durch andere zweiwerthige Radicale ersetzt. Zur Darstellung des Aethylenphenylglykoläthers:

[Benzolring] — CH — CH_2
O O
CH
|
CH_3

werden 50 g Phenylglykol, 360 g Wasser und 100 g Schwefelsäure von 66 Proc. mit einander gemischt und dann 40 g gewöhnlicher Aldehyd zugegeben. Es scheidet sich sofort in der Kälte ein Oel ab und die Reaction wird durch einige Minuten dauerndes Erwärmen im Wasserbade zu Ende geführt. Das Oel wird mit Aether extrahirt und das Product im Vacuum destillirt. Der Aethylenphenylglykoläther hat ebenfalls den Jasmingeruch. — 50 g Phenylglykol, 350 g Wasser und 100 g Schwefelsäure von 66 Proc. werden mit einander gemischt und dann 35 g Isobutylaldehyd unter Umrühren zugesetzt. Das Phenylglykol löst sich sofort und es bildet sich alsbald ein Oel, welches oben schwimmt. Man lässt das Ganze einige Minuten in der Kälte stehen, zieht das Oel ab und destillirt es. Die Ausbeute ist theoretisch. — Oder 30 g Phenylglykol, 350 g Wasser und 100 g Schwefelsäure von 66 Proc. werden mit einander gemischt und dann 35 g Isovaleraldehyd zugesetzt. Das weitere Verfahren ist wie im vorigen Beispiel. Das Product siedet bei 148° unter einem Druck von 28 mm. Sein Geruch erinnert an den des Jasmin und des Pfirsich. Die nach obigen Beispielen dargestellten Stoffe zersetzen sich bei längerem Kochen mit angesäuertem Wasser in Phenylglykol und den entsprechenden Aldehyd. — Wenn man Methylstyrodibromid $(CH_3)C_6H_4 . CHBr . CH_2Br$, welches von Schramm (Ber. deutsch. 24, 1332) beschrieben wurde, mit Wasser und kohlensaurem Kali kocht, so entsteht durch Verseifung Methylphenylglykol (Tolylglykol). Dies mit Aether aus der wässerigen Lösung ausgezogene Methylphenylglykol hat das Aussehen von dickem Syrup, ist in Wasser löslich und kann in allen Fällen bei der Herstellung der entsprechenden Acetale für das Phenylglykol eingesetzt werden. Das Methylenacetal des Methylphenylglykols hat ebenfalls einen, wenn auch nicht so charakteristischen Jasmingeruch und siedet bei 127° unter einem Druck von 20 mm.

Fenchan untersuchte H. Czerny (Ber. deutsch. 1900, 2287), — J. Bertram und J. Helle (J. prakt. 61, 293) den Isofenchylalkohol.

Rosenblüthen enthalten nach H. Walbaum (Ber. deutsch. 1900, 2299) Phenyläthylalkohol.

Deutsches Rosenöl besteht nach H. Walbaum und K. Stephan (Ber. deutsch. 1900, 2302), wie das bulgarische, hauptsächlich aus dem rosenartig riechenden Geraniol und geruchlosen, paraffinartigen Kohlenwasserstoffen. Im bulgarischen ist ausserdem noch Citronellol aufgefunden worden. Da indessen ein Gemisch von Geraniol und Citronellol nicht wie Rosenöl riecht, so müssen noch mehrere Stoffe in dem Oel vorkommen, welche für die Entstehung des Rosenölaromas wichtig sind. Es wurden nun noch normaler Nonylaldehyd, Citrol, l-Linanool, Phenyläthylalkohol und l-Citronellol nachgewiesen.

Deutsches Rosenöl. Seit ungefähr 10 Jahren werden auf den Ländereien der Domaine Schladebach bei Merseburg Rosen im grossen Maassstabe angebaut und behufs Oelgewinnung destillirt. Bei der Dar-

stellung dieses „deutschen Rosenöls" gehen mit demselben bedeutende Mengen Wasser über, welche einer nochmaligen Destillation unterworfen werden und hierbei ausser weiterem Oel auch ein kräftig riechendes „Rosenwasser" liefern. Nach Beendigung der Destillation hinterbleibt in der „Wasserblase" ein nur noch schwach rosenartig riechendes Wasser, welches keine weitere belangreiche Verwendung mehr findet. Sowohl dieses, wie auch das Rosenwasser und das Rosenöl enthalten nach H. v. Soden und W. Rojahn (Ber. deutsch. 1900, 1720) Phenyläthylalkohol.

Westindisches Sandelholzöl enthält nach E. Deussen (Arch. Pharm. 1900, 149) Cadinen.

Ostindisches Sandelholzöl besteht nach H. v. Soden (Arch. Pharm. 1900, 353) wesentlich aus Santalol. Das α-Santalol $C_{15}H_{23}OH$, der Hauptbestandtheil des Santalols und des Oeles überhaupt, ist eine ganz schwach sandelholzartig riechende, dicke, farblose Flüssigkeit, besitzt geringe Rechtsdrehung und siedet bei 301 bis 302°. Das β-Santalol scheint ebenfalls die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O$ und eine nicht über — 45° hinausgehende optische Drehung zu haben. Das Oel enthält ferner α- und β-Santalen von der Formel $C_{15}H_{24}$ und Teresantalsäure $C_{10}H_{14}O_2$. — F. Müller (das. S. 366) wies in ostindischem Sandelholzöle Santen, C_9H_{14} und Santalon, $C_{11}H_{16}O$ nach.

Borneol und Isoborneol und dessen Constitution bespricht F. W. Semmler (Ber. deutsch. 1900, 774), desgl. die Pseudo- und Ortho-Klasse der Terpene, Terpenalkohole, Terpenketone u. s. w. (das. S. 1455). — Die Synthese in der Terpenreihe prüften J. Kondakow und J. Schindelmeiser (J. prakt. 61, 477).

Verbenaöl aus Grasse enthielt nach Kerschbaum (Ber. deutsch. 1900, 885) 25 Proc. Citral.

Jasminblüthenöl. Nach A. Hesse (Ber. deutsch. 1900, 1585) hat das durch Destillation der Jasminblüthe in geringer Ausbeute erhältliche Jasminblüthenöl im Handel wenig Verbreitung gefunden. Mehr Interesse haben die an Stelle der Pomaden in den letzten Jahren in den Handel gelangenden sog. „Essences concrètes" erweckt. Diese Producte werden durch Extraction der Blüthen mit leicht flüchtigen Lösungsmitteln, wie Aether, Petroläther u. dgl., und Entfernung des Lösungsmittels gewonnen. Es hinterbleiben dann feste Massen, welche ausser dem Riechstoffe der Blüthen Pflanzenwachse, Paraffine u. dgl. enthalten. Versuche ergaben, dass etwa 5600 k Jasminblüthen nothwendig sind, um durch Extraction derselben 1 k ätherisches Jasminblüthenöl zu erzeugen. Bei der Enfleurage werden dagegen aus 1000 k Jasminblüthen mehr als 1 k ätherisches Oel erhalten. Bei der 24 Stunden dauernden Enfleurage produciren also die Jasminblüthen etwa sechsmal soviel ätherisches Oel, als sie bei Vornahme der Extraction enthielten. Die Eigenschaften des durch Extraction und des durch Enfleurage gewonnenen ätherischen Jasminblüthenöles zeigen ziemlich grosse Unterschiede. Das ätherische Oel muss also nach dem Abpflücken der Blüthe wesentliche

Veränderungen, insbesondere auch bezüglich des Estergehaltes, erleiden. Das durch Extraction von reinen Jasminblüthen gewinnbare ätherische Oel enthält keinen Anthranilsäuremethylester, wie sich aus der Nichtfluorescenz des Rohöles und der Fractionen ergibt. Wahrscheinlich stammt der geringe Gehalt des aus Jasminpomade isolirten ätherischen Jasminblüthenöls aus Orangenblüthen her, welche bei der Vorbereitung des Enfleuragefettes (angeblich zur Verdeckung des Fettgeruches) benutzt werden. Bei dem verhältnissmässig grossen Gehalt der Orangenblüthen an Anthranilsäuremethylester kann die geringe Menge Anthranilsäuremethylester in der Jasminpomade wohl von der Vorbereitung des Enfleuragefettes herrühren. Bemerkenswerth ist die vollständige Abwesenheit von Indol. Hierfür kann wohl keine andere Erklärung gefunden werden, als dass das Indol in den Jasminblüthen erst entsteht, nachdem die Blüthen abgepflückt sind. Die Thatsachen, dass einerseits die Extracte der Jasminblüthen weit weniger ätherisches Oel enthalten, als die Pomaden, welche aus derselben Blüthenmenge durch Enfleurage gewonnen werden, dass andererseits in den Jasminpomaden verhältnissmässig reichliche Mengen Indol vorkommen, in den Extracten dagegen nicht, sind vielleicht die Erklärung dafür, dass in der Parfümeriepraxis die Jasminpomaden den Blüthenextracten vorgezogen werden. Die Letzteren haben, obwohl sie qualitativ sehr feine Producte sind und nach einem einfacheren Verfahren gewonnen werden, den Pomaden gegenüber keine Vortheile, weil die Ausnutzung des theuren Blüthenmaterials obiger Berechnung entsprechend bei der Enfleurage viel rationeller ist, als bei der Extraction. Auch der Indolgehalt macht die Pomade für den Parfümeur werthvoller. Die alkoholischen Auswaschungen der Jasminpomaden (Jasminextraits) finden bekanntlich ihre Hauptanwendung darin, dass sie zu Parfümmischungen zugesetzt werden, um den Gemischen eine gewisse Abrundung und Frische zu ertheilen. Nun hat aber gerade das Indol die Eigenschaft, den manchmal etwas stumpf riechenden Riechstoffmischungen einen frischen, natürlichen Geruch zu verleihen, weil der Geruch des sehr sorgfältig gereinigten Indols flüchtig, frisch und durchdringend ist. Der Indolgeruch ist aber auch sehr lange haftend, und das Indol wirkt daher als sehr gutes Fixirmittel.

Lavendelöl aus den Blüthen allein ist nach Jeancard und Satie (Bull. chim. 23, 549) viel feiner als das der Blätter und Stengel.

Süsses Pomeranzenschalenöl untertuchte K. Stephan (J. prakt. 62, 523). Das ätherische Oel der süssen Pomeranzenschalen, auch Apfelsinenschalenöl (Oleum Aurantii dulcis) genannt, besteht, wie Wallach nachgewiesen hat, zu mindestens 90 Proc. aus d-Limonen. Den Rest des Oeles machen sauerstoffhaltige Verbindungen aus, welche die eigentlichen Träger des Pomeranzenaromas sind. Nach vorliegenden Versuchen enthält das Oel

96 Proc. Terpene,
1 „ sauerstoffhaltige Verbindungen,
3 „ Rückstand.

Die von Terpenen und wachsartigem Rückstand befreiten sauerstoffhaltigen Antheile betragen insgesammt also nicht mehr als 1 Proc. Das Mengenverhältniss dieser Antheile unter sich stellt sich etwa folgendermaassen:

5,7 Proc. n-Decylaldehyd,
8,5 „ Caprylsäureester ($C_{10}H_{17}OOC_8H_{15}$),
7,0 „ Nonylalkohol,
39,4 „ d-Terpineol,
39,4 „ d-Linalool (Coriandrol).

Terpenfreie Citronen- und Pomeranzenöle des Handels. N. Wender und G. Gregor (Chemzg. 1900, 210) untersuchten als terpenfrei gelieferte Oele von 3 Fabriken:

	Marke	Concentration der Lösung	Wirkliche beobachtete Drehung $[\alpha]_D$	Für reines Oel berechnet
Terpenfreies Citronenöl	H. H.	25,61 Proc.	— 1,90	— 7,41
	Sch. & Cp. .	25,09 „	— 0,25	— 0,99
	O. W. & Cp. .	23,83 „	+ 1,75	+ 7,34
Terpenfreies Pomeranzenöl	H. H.	25,87 „	+ 3,40	+ 13,10
	Sch. & Cp. .	25,97 „	+ 16,60	+ 63,91
	O. W. & Cp. .	20,85 „	+ 14,50	+ 69,70

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, welch bedeutende Differenzen die selbst aus renommirten Fabriken direct bezogenen Oele zeigen. Der hohe Preis der terpenfreien Oele erscheint nur dann gerechtfertigt, wenn dieselben von den minderwerthigen Terpenen nahezu vollständig befreit sind. Die Löslichkeitswerthe der untersuchten Oele wurden so ermittelt, dass man je 1 cc der 10proc. alkoholischen Oellösung in hohen Glascylindern mit Wasser von 15° unter Schütteln verdünnte, bis eine gleichmässige, sehr schwach opalisirende Flüssigkeit erhalten wurde. Es verbrauchten hierzu:

1 cc 10proc. Lösung terpenfreien Citronenöles

Marke H. H.	400 cc Wasser
„ Sch. & Cp.	500 „ „
„ O. W. & Cp.	1000 „ „

1 cc 10proc. Lösung terpenfreien Pomeranzenöles

Marke H. H.	500 cc Wasser
„ Sch. & Cp.	1000 „ „
„ O. W. & Cp.	1200 „ „

Es steht also in der That die Löslichkeit mit dem Rotationsvermögen in einem gewissen Zusammenhange. Es ist dies besonders auffallend beim terpenfreien Pomeranzenöl, woselbst die Löslichkeit mit dem Wachsen des Drehungsvermögens sichtlich abnimmt.

Die beiden raumisomeren Formen des Citrals untersuchte F. Tiemann (Ber. deutsch. 1900, 877), — C. Harries (das. S. 857) das Citronelloacetat, — Farbreaction für Citral erhält H. E. Burgess (Anal. 1900, 265) mit Mercurisulfat.

Die Umwandlung von Carvon in Limonen erreicht Tschugaeff (Ber. deutsch. 1900, 735) durch seine Xanthogenmethode.

Tannenholzöl. Wenn man bei der Darstellung von Sulfitcellulose am Ende des Kochprocesses ist, werden gewöhnlich die Dämpfe im Kocher abgeblasen. Es ist eine in der Technik wohlbekannte Thatsache, dass diese Dämpfe ein ätherisches Oel enthalten, und man hat, wie es scheint, ganz allgemein dieses Oel für Terpentinöl angesehen. P. Clason (Ber. deutsch. 1900, 2343) zeigt, dass dasselbe wesentlich aus Cymol besteht.

Veilchenketone bespricht Ziegler (Z. angew. 1900, 404). Das natürliche Lemongrasöl wurde in Aceton gelöst, Alkohol und Kobaltnitrat zugesetzt und auf etwa 50° erwärmt und dann erst die filtrirte klare Chlorkalklösung zugegeben und nun Tage lang am Rückflusskühler gekocht. Nach Beendigung der Reaction erwies sich die Mutterlauge als aus Chlorcalcium bestehend und war schwach sauer, fast neutral. Das Reactionsproduct erwies sich als ein chlorfreies Condensationsproduct, welches ganz bedeutend höher als Pseudojonon siedete, nämlich bei 12 mm Druck von 155 bis 170°. Die Analyse ergab, dass dieses Reactionsproduct, offenbar ein Gemenge verschiedener isomerer Stoffe, die Zusammensetzung $C_{13}H_{20}O$ hatte. Mit $1^1/_4$proc. Schwefelsäure bei Gegenwart von Glycerin mehrere Stunden gekocht, gelang es nicht, eine Umlagerung desselben, wie vom Pseudojonon (Pat. 73089) beschrieben ist, herbeizuführen. Die Anwendung einer stärkeren Säure erschien wegen zu befürchtender Verharzung nicht rathsam. Es wurde deshalb eine Umlagerung durch saure Salze versucht mit dem Bestreben, durch eine äusserst innige und andauernde Berührung der aliphatischen Producte mit einem milden Mittel, wodurch zerstörende Nebenreactionen vermieden werden konnten, zu einer einwandsfreien vollkommenen Inversion zu gelangen. Als das aliphatische Condensationsproduct eine Woche lang unter stetem kräftigen Rühren mit Mononatriumsulfatlösung gekocht wurde, war eine vollkommene Umlagerung erzielt und vorläufige Untersuchungen wiesen darauf hin, dass ein vom „Jonon“ Tiemann's verschiedenes Product vorlag. Während des Kochens destillirten reichliche Vorläufe aus, welche einen schlechten Geruch zeigten, der Geruch verbesserte sich aber täglich und in gleicher Weise stieg das spec. Gewicht der Vorläufe, bis dasselbe schliesslich 0,935 bis 0,936 betrug. Nach achttägigem Kochen wurde das Oel von der Mononatriumsulfatlösung getrennt, gewaschen und dann in eine Destillirblase gebracht, um mit Wasserdampf fractionirt zu werden. Die ersten Fractionen, welche ein spec. Gewicht von über 0,940 besitzen, waren immer noch geruchlich werthlos und wurden deshalb verworfen. Unter jedesmaligem Ausscheiden und Verwerfen der unangenehm riechenden Vorläufe wurde die Wasserdampfdestillation noch 2mal wiederholt. Die Vorläufe der dritten Destillation wurden noch bis zu einem spec. Gewicht von 0,945 verworfen, die gesammelten Fractionen haben ein spec. Gewicht von 0,946 bis 0,963. Es hat sich bei diesen Destillationen ergeben, dass das

zuletzt übergehende Oel von sehr hohem spec. Gewicht den gewerblich werthvollsten Theil darstellt, da es geruchlich am feinsten und dauerhaftesten ist. Diese Fractionen von 0,946 bis 0,963 zusammen stellen das „Veilchenöl künstlich" dar; spec. Gewicht 0,949 und Siedepunkt 140 bis 150° (12 mm). Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{13}H_{20}O$. Im concentrirten Zustande riecht das Product sandelholzähnlich, im verdünnten gibt es direct ohne Fixirungsmittel und ohne Zusätze von Iris-Oel äusserst feine, veilchenartig riechende Parfüms und übertrifft bei weitem das Jonon des Pat. 73 089. Das Veilchenöl ist so wie es aus dem Betriebe kommt, das für den Parfürmeur werthvollste Product. Wenn man wiederholt in vacuo auseinanderdestillirt, so erhält man 2 Hauptbestandtheile, nämlich einen bei 133 bis 135° und einen bei 148 bis 150° siedenden Antheil. Aber wie man dieses Sieden auch anstellte und wie oft man auch die fractionirte Destillation im Vacuum wiederholte, niemals gelang es, ein Destillat vom Siedepunkt 126 bis 128° (12 mm) und dem spec. Gewicht 0,935 des „Jonons" herauszudestilliren.

Untersuchung von Veilchenpräparaten auf Jonon. Nach R. Schmitt (Z. angew. 1900, 189) werden alkoholische Lösungen in 20 Th. Wasser gemischt, mit je 10 Th. Aether ausgeschüttelt und die vereinigten Aetherauszüge noch 2 bis 3mal mit Wasser durchgeschüttelt. Der Aether hinterlässt nach dem Filtriren durch ein doppeltes Filter und Absieden das Oel in einem für die weitere Untersuchung geeigneten Zustande. Aus Mischungen mit Fetten, Harzen oder anderen hochsiedenden Beimengungen muss das Jonon mit Wasserdampf übergetrieben werden. Da diese das Jonon hartnäckig zurückhalten, so ist ein längeres Destilliren mit überhitztem Dampf erforderlich. Es werden nun 0,5 g Oel mit einer kalt bereiteten Lösung von 0,5 g p-Br-Phenylhydrazin in 2,5 g Eisessig gemischt. Enthält das Präparat reichliche Mengen Jonon, so erstarrt die Mischung sofort zu einem Krystallbrei. Bei geringerem Gehalte tritt die Krystallisation erst nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden ein oder kann durch vorsichtiges Anspritzen mit wenigen Tropfen Wasser erzielt werden. Die Krystalle werden auf Thon gestrichen und auf demselben gut trocken gerieben. Aus dem Schmelzpunkt dieser Krystalle kann man bereits einen vorläufigen Schluss auf die Zusammensetzung des Präparates ziehen. Der Fp. des rohen β-Jonon-p-Br-Phenylhydrazons liegt bei etwa 110 bis 115°. Dabei ist die Anwesenheit von α-Jonon aber noch nicht ausgeschlossen. Je grösser dagegen der Gehalt an α-Jonon ist, um so höher liegt der meist zwischen 110 und 140° schwankende Fp. der rohen Krystalle, so dass man bei einiger Uebung aus demselben schon annähernd das Verhältniss von α-Jonon und β-Jonon erkennen kann. Dies gilt natürlich nur, wenn das Rohöl keine fremdartigen Ketone oder Aldehyde enthält, deren Anwesenheit den Fp. stark herabdrücken oder die Krystallisation ganz verhindern wird. Die höher schmelzenden Präparate lassen leicht durch einige Male wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig siedendem Alkohol (oder Ligroïn) das α-Jonon-p-Br-Phenylhydrazon vom Fp. 142 bis 143° isoliren. — Zur Trennung der Ketone

von andersartigen Beimengungen werden 50 g rohes Oel mit einer Lösung von 83 g p-hydrazinbenzolsulfonsaurem Natrium in 500 cc Wasser, die mit einer Lösung von 2 g conc. Schwefelsäure in 50 cc Wasser angesäuert war, in der Schüttelmaschine 10 Stunden geschüttelt. Nach Zusatz von 3 g wasserfreiem Natriumcarbonat, bis zur alkalischen Reaction, wird mit so viel Ammonsulfat versetzt, dass sich nach dem Schütteln mit Aether die Flüssigkeit gut in 3 Schichten theilt, wozu ungefähr 200 bis 250 g Ammonsulfat nöthig sind. Tritt in Folge eines zu grossen Zusatzes von Ammonsulfat Emulsion ein, so muss diese durch Wasserzusatz wieder beseitigt werden. Es wird nun 20mal mit Aether extrahirt, bis von demselben ölige Substanzen nicht mehr aufgenommen werden. Die beiden wässerigen Schichten werden nach Zusatz von 150 g Phtalsäureanhydrid der Dampfdestillation unterworfen, das übergehende Oel mit Hilfe von Aether gesammelt und im Vacuum gesiedet. Die unter 12 mm Druck bei 125 bis 135° übergehende Fraction enthält das Jonon und wird zur weiteren Untersuchung verwendet. — Der bei dem oben geschilderten Extrahiren erhaltene Aether hinterlässt beim Absieden die von Ketonen freien andersartigen Beimengungen, da sämmtliche Ketone von der Hydrazinbenzolsulfonsäure aufgenommen werden. Dagegen werden nicht alle Ketone bei der Spaltung wieder abgeschieden (z. B. Pseudojonon). Es wird daher ein Verlust an der Gesammtausbeute zu beobachten sein. Auch bei Verwendung von reinem α-Jonon und reinem β-Jonon sind Verluste von etwa 10 Proc. unvermeidlich. — Die Trennung von α-Jonon und β-Jonon und Nachweis neben einander (Pat. 106 512) beruht auf der Beobachtung, dass sowohl α-Jonon als auch β-Jonon mit neutraler Bisulfitlösung Verbindungen eingehen, von welchen diejenige des β-Jonons leichter spaltbar ist als die des α-Jonons. Da ein starker Gehalt des Jonons an Verunreinigungen einen Theil des Jonons an der Bildung der Bisulfitverbindungen hindert, so muss zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung aus α-Jonon und β-Jonon ein Präparat verwendet werden, welches von Verunreinigungen befreit ist. Will man dagegen nur den qualitativen Nachweis von α-Jonon und β-Jonon nebeneinander führen, so genügt die unter 12 mm Druck bei 125 bis 135° siedende Fraction des Rohöles. 75 g stark saure käufliche Bisulfitlösung wird auf dem Wasserbade erwärmt, mit 10proc. Sodalösung (etwa 25 g) neutralisirt und dann durch Zusatz von 10 bis 12 g Bisulfitlösung wieder angesäuert. Diese Mischung wird mit 25 g Jonon und 15 g Alkohol am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, bis auf Zusatz von Wasser zu einer Probe nur noch eine sehr schwache Trübung eintritt. Je nach der Reinheit des Jonons erfordert diese Operation 10 bis 25 Stunden. Man verdünnt nun mit 2 Th. Wasser, schüttelt die ungelösten Antheile, welche die Verunreinigungen neben etwas ungelöstem Jonon enthalten, dreimal mit Aether aus und destillirt die wässerige Bisulfitlösung im Dampfstrome. Hierbei wird in der Hauptsache nur β-Jonon abgespalten. Das Ende der Operation erkennt man daran, dass die übergehenden Oeltropfen spärlicher werden und der Inhalt des Kolbens anfängt, stark zu schäumen. Das

übergegangene β-Jonon wird dem Destillat (2 bis 3 *l*) mit Aether entzogen. In den Destillirkolben gibt man nun eine Lösung von 30 g Aetznatron und treibt das dadurch abgespaltene α-Jonon im Dampfstrome ab. — Zum Nachweise des α-Jonons stellt man das p-Br-Phenylhydrazon dar. Dasselbe schmilzt roh bei 138 bis 140°, nach 1- bis 2maligem Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol bei 143° (bei schnellem Erhitzen wird zuweilen auch 145° beobachtet). Die Krystalle zeigen charakteristische Formen: aus Ligroïn sechseckige Platten, aus Alkohol rechteckige Tafeln mit abgeschrägten Ecken. — Zur Charakterisirung des β-Jonons dient sein Semicarbazon, welches aus wenig heissem Alkohol in derben, weissen (an der Luft gelbwerdenden) Krystallen vom Fp. 148° erhalten wird. Das Semicarbazon wird durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure leicht gespalten. Das dabei abgeschiedene β-Jonon gibt, in der beschriebenen Weise mit p-Br-Phenylhydrazin behandelt, ein p-Br-Phenylhydrazon, welches aus Alkohol in grossen rechteckigen, bei 118° schmelzenden Tafeln krystallisirt, die wenig länger als breit sind. — Der Nachweis geringer Mengen β-Jonon in einem Jononpräparate gelingt leicht nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren. Liegt aber der umgekehrte Fall vor, dass ein Jonon in der Hauptsache aus β-Jonon besteht und nur einige Procente α-Jonon enthält, so kann man zwar gleichfalls so verfahren; für den qualitativen Nachweis führt aber die folgende Methode schneller zum Ziele. Man erkennt ein solches Jonon in der Vorprobe daran, dass das p-Br-Phenylhydrazon in rohem Zustande zwischen 110 und 116° schmilzt. 10 g der unter 12 mm bei 125 bis 135° siedenden Fraction werden mit einer Lösung von 7 g Semicarbazidchlorhydrat und 10 g Natriumacetat in 40 g Wasser und mit Alkohol bis zur Lösung versetzt, 12 bis 15 Stunden stehen gelassen und dann mit Wasser gefällt. Das rohe Semicarbazon wird gesammelt, mit Wasser gewaschen und in etwa 50 g Alkohol gelöst. Diese Lösung scheidet nach einigem Stehen in der Kälte einen grossen Theil des vorhandenen β-Jonon-Semicarbazons ab, während der Rest mit dem α-Jonon-Semicarbazon in der Mutterlauge verbleibt. Ist α-Jonon in nicht zu geringer Menge vorhanden, so lässt die Krystallisation zuweilen länger auf sich warten. Durch Reiben mit dem Glasstabe und Impfen mit einem Krystalle β-Jonon-Semicarbazon erfolgt sie dann sofort. Das ausgeschiedene Semicarbazon wird abgesaugt und mit etwas verdünntem Alkohol nachgewaschen. Es zeigt meist schon nach einmaliger Krystallisation aus wenig heissem Alkohol den Fp. 148°. Die ersten alkoholischen Mutterlaugen, welche das gesammte α-Jonon enthalten, werden mit etwas verdünnter Schwefelsäure 2 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, in Wasser gegossen und das abgeschiedene Oel mit Aether isolirt. Dasselbe gibt nun ein p-Br-Phenylhydrazon, aus welchem durch mehrmals wiederholte Krystallisation leicht das α-Jonon-p-Br-Phenylhydrazon in seinen charakteristischen Krystallen zu erhalten ist.

Zur Bestimmung des Carvons, des werthbedingenden Bestandtheils des Kümmelöls und des Krauseminzöls, empfiehlt J. Walther

(Ph. Centrh. 1900, 613) die Ueberführung des Ketons in das Oxim unter Rückbestimmung des unverbrauchten Hydroxylamins. 2 bis 5 g Carvon oder carvonhaltiges Oel werden in ein weithalsiges Kölbchen gebracht und etwa 10 g einer frisch bereiteten wässerigen Lösung (2 : 3) von Hydroxylaminchlorhydrat hinzugefügt. Nach Zusatz von 25 cc aldehydfreiem Alkohol und 2 g Natriumbicarbonat wird das Kölbchen mit Rückflusskühler $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade in gelindem Sieden erhalten. Nach erfolgter Abkühlung versetzt man mit 6 cc Salzsäure von 1,12 spec. Gew., bringt unter Nachspülen von Kölbchen und Kühlrohr mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser in einen $^1/_2$ *l*-Kolben, stellt mit Wasser auf 500 cc ein, schüttelt tüchtig um und filtrirt. In 25 oder 50 cc des Filtrates bestimmt man das unverbrauchte Hydroxylamin durch Titration mit kohlensäurefreier $\frac{n}{10}$-Natronlauge. Den Titer der verwendeten Hydroxylaminlösung zur Natronlauge stellt man sich vorher fest.

Refractometrische Untersuchung ätherischer Oele bespricht Utz (Apoth. 1900, 441).

Zur Bestimmung des ätherischen Oeles in Drogen und Gewürzen wird die Probe nach Neumann-Wender (Oesterr. Chemzg. 1900, 234) mit Alkohol ausgezogen, der Auszug wird abdestillirt, mit Wasser verdünnt und das Oel mit Petroläther ausgeschüttelt.

II. Gruppe.

Nahrungs- und Genussmittel.

Stärke, Stärkezucker.

Gewinnung von Stärke und Kleberteig. G. Baumert (Z. angew. 1900, 805) berichtet über das Keil'sche Verfahren (J. 1899, 723). Täglich viermal werden je 50 k Mehl mit etwas mehr als der gleichen Menge 0,2proc. Kalkwassers (der Zusatz schwankt entsprechend der wasserbindenden Kraft der Mehle) in dem Rührapparate 45 Minuten durchgearbeitet, worauf der entstandene weiche Teig, der ganz schwach alkalisch reagirt, in die Centrifuge (eine 4theilige Rohstärkecentrifuge mit geschlossenen Wandungen) als homogene zusammenhängende Masse abfliesst. Die Dauer des Schleuderns hängt von der Beschaffenheit des Mehles, sowie von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Centrifuge ab und nimmt bei 1000 bis 1200 Umdrehungen die Minute durchschnittlich 12 bis 15 Minuten in Anspruch. An den Centrifugenwandungen ist eine 4 bis 5 cm dicke, vorwiegend aus grossen Stärkemehlkörnern bestehende Schicht von Rohstärke abgelagert, während sich scharf davon geschieden im Innern der Centrifuge der sog. Kleberteig als zusammenhängende, in der Bäckerei und bei der Nudelfabrikation sofort verwendbare Masse befindet; sie wird unmittelbar in die Knetmaschine übertragen und in derselben, je nach der Art der herzustellenden Teig- und Backwaaren, mit verschiedenen Mehlen verarbeitet. — Die Rohstärke gelangt aus der Centrifuge in einen Bottich mit Rührwerk, um dann in der üblichen Weise durch Fluthen und Sedimentiren unter Zuhilfenahme einer die letzten Eiweissreste beseitigenden leichten Gährung gereinigt und auf verschiedene Qualitäten verarbeitet zu werden, die an Güte denjenigen der ersten Stärkefabriken nicht nachstehen. Eine Beschickung von 50 k Mehl und etwa ebensoviel Kalkwasser liefert durchschnittlich 62,5 k Kleberteig und 37,5 k Rohstärke, aus welcher 25 bis 27 k trockene Reinstärke (in Stücken und Puder) gewonnen werden. Die Analyse des Mehles und der Rohstärke ergab:

	Deutsches Weizenmehl 00	Rohstärke
Wasser	14,58 Proc.	38,28 Proc.
N-Substanz	11,69	1,90
Fett	1,50	0,20
N-freie Extractstoffe (Stärke u. dgl.)	71,62	59,34
Mineralstoffe	0,59	0,28

Den Kleberteig in der üblichen Weise lufttrocken zu machen und in eine für die Analyse geeignete Form zu bringen, gelang nicht, da er über Nacht in Gährung gerathen war, doch lässt sich seine Zusammensetzung leicht aus derjenigen des Mehles und der Rohstärke berechnen:

	N-Subst.	Fett	N-freien Extr.-Stoffen	Mineral-stoffen
aus 100 Th. Mehl mit	11,69	1,50	71,62	0,59 Th.
in die Rohstärke übergegangen sind	1,42	0,15	44,49	0,21 „
so dass im Kleberteige verblieben	10,27	1,35	27,13	0,38 „

Von je 100 Th. der im Mehle enthaltenen Nährstoffe befinden sich also nach dem Centrifugiren:

in der Rohstärke:		in dem Kleberteige:
12,15 Th.	N-Subst.	87,85 Th.
10,00 „	Fett	90,00 „
62,12 „	N-freie Extr.-Stoffe	37,88 „
35,59 „	Mineralstoffe	64,41 „

Da die zum Einteigen des Mehles verwendete Menge von Kalkwasser in gewissen Grenzen schwankt und das Wasser in der Hauptsache bei dem Kleberteige verbleibt, so lässt sich dessen procentische Zusammensetzung im ursprünglichen Zustande nicht näher feststellen. Unter der obigen Annahme aber, dass 200 Th. Teig mit 100 Th. Mehl 75 Th. Rohstärke und 125 Th. Kleberteig durchschnittlich liefern, ist die procentische Zusammensetzung des Kleberteiges im frischen Zustande, sowie auf Trockensubstanz berechnet, folgende:

	Kleberteig frisch	Kleberteig trocken
Wasser	68,70	—
N-Substanz	8,22	26,26
Fett	1,08	3,45
N-freie Extractivstoffe	21,70	69,33
Mineralstoffe	0,30	0,96

Von dem bei den sog. süssen Stärkegewinnungsmethoden ausgewaschenen Kleber unterscheidet sich der Kleberteig äusserlich durch seine weiche, salbenartige Beschaffenheit, vermöge deren er ohne weiteres als Zusatz- und Bindemittel bei der Herstellung von Teig- und Backwaaren benutzt werden kann, wobei noch besonders betont werden muss, dass nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen dieser Kleberteigzusatz auf die Teigbildung günstig wirkt und die Beimischung ausländischer

(russischer) Mehle zu einheimischen behufs Erhöhung der Backfähigkeit entbehrlich macht. — Zum Zwecke der Nudelfabrikation wird der Kleberteig mit so viel Mehl in der Knetmaschine verarbeitet als er zu binden vermag; die Analyse einer Probe solcher Nudeln ergab:

Wasser	N-Subst.	Fett	N-freie Extr.-Stoffe	Mineral-stoff
12,62	11,44	0,83	74,49	0,62

Eine Verbesserung zeigen auch die Analysen von drei, mit steigenden Mengen von Kleberteig hergestellten Roggenbroten im Vergleiche zur mittleren Zusammensetzung deutschen Roggenbrotes nach König:

	I	II	III	Mittel
Wasser	38,23	37,65	37,98	42,27
N-Substanz	7,37	8,45	8,82	6,11
Fett	0,16	0,17	0,20	0,43
N-freie Extractstoffe .	52,74	52,18	51,56	49,24
Rohfaser	1,04	0,86	0,72	0,49
Mineralstoffe . . .	0,46	0,69	0,72	1,46

Die Brote waren 2 Tage alt, gut ausgebacken und wohlschmeckend; auf 10 Th. Teig enthielten sie 2, 3 und 4 Th. Kleberteig. Ebenfalls aus Kleberteig und mit Zusatz eines Nährsalzextractes von der Firma Hollmig hergestellte Nährpräparate ergaben nachstehende Zusammensetzung:

	Albert Biscuits	Kindernährzwieback (ohne Hefetrieb)
Wasser	6,68	7,78
N-Substanz	8,63	8,31
Fett	14,28	7,25
N-freie Extractstoffe .	69,76	75,60
Mineralstoffe . . .	0,65	1,06

Von Bedeutung ist bei dem Keil'schen Centrifugalverfahren der Umstand, dass der gleichzeitig mit der Rohstärke gewonnene Kleberteig sofort verarbeitet, event. also der über den eigenen Bedarf hinausgehende Antheil dieses Zwischenproductes an andere Bäckereien abgegeben wird. Ist dies nicht möglich, so muss eine Einrichtung getroffen werden, den in der Bäckerei und bei der Nudelfabrikation nicht verwendbaren Kleberteig, bevor er in Gährung geräth, auf andere Weise in eine für menschliche Ernährungszwecke geeignete, haltbare Form zu bringen. In der besprochenen Anlage geschieht dies vorläufig in primitiver Weise durch Trocknen des Kleberteiges auf Blechen, ohne Anwendung von Vacuum- oder sonstigen Trockenapparaten, und Pulverisiren. Auch ist versucht worden durch vorgängiges Auswaschen des frischen Kleberteiges ein dem bekannten Aleuronat-Hundhausen ähnliches hochwerthiges Klebermehl herzustellen. Proben dieser beiden Trockenproducte aus Kleberteig ergaben:

	Kleberpulver	
	Ungewaschen	Gewaschen
Wasser	11,52	7,08
N-Substanz	33,31	66,56
Fett	0,71	2,95
N-freie Extractstoffe . .	53,62	22,45
Mineralstoffe	0,84	0,96

Wird im Sinne der Patentschrift beim Einteigen des Mehles an Stelle von Wasser Milch verwendet, so wird der Kleberteig noch durch deren Nährstoffe verbessert; in erster Linie empfiehlt sich zu diesem Zwecke da, wo man sie frisch haben kann, die abgerahmte Milch, deren Preis im Vergleich zu ihrem Nährwerthe ein sehr niedriger ist.

Gewinnung von Stärke und Zucker aus den Früchten der Rosskastanie. Nach Ch. F. Cross und J. St. Remington (D. R. P. Nr. 114 283) werden die Früchte zunächst in einen Brei übergeführt. Wenn die Kastanien frisch sind, so können sie in einer gewöhnlichen Mühle, wie sie sie auch zur Zerkleinerung von Mais oder anderen Materialen bei der Stärkefabrikation Verwendung findet, gemahlen werden. Sind die Früchte trocken, so werden sie zuerst zwischen Walzen zerkleinert und dann durch Einlegen in Wasser von 37 bis 55°, unter Zusatz einer geringen Menge schwefliger Säure, eingeweicht; dieser Zusatz erfolgt, um eine Gährung zu verhindern oder mindestens zu verzögern. Nach dem Einweichen wird die Flüssigkeit abgezogen und für die weitere Behandlung zurückgestellt, welche die Ueberführung der gelösten Kohlehydrate in gährungsfähige Formen bezweckt. Die Kastanien werden dann ein- bis zweimal mit Wasser gewaschen und im nassen Zustande gemahlen. Zuweilen muss das gemahlene Material nochmals in Wasser eingeweicht werden, um weiter zu erweichen. Wenn die Kastanien im frischen Zustand gemahlen sind, wird der Brei mit kaltem Wasser behandelt, um die löslichen Kohlehydrate zu extrahiren. Zu diesem Zweck rührt man den Brei in Wasser auf, lässt dann absitzen und zieht später die klare Flüssigkeit ab, welche für die weitere Behandlung zurückgestellt wird. Der Rückstand wird in derselben Weise weiter behandelt, so lange sich noch mit Vortheil lösliche Kohlehydrate extrahiren lassen. Nach hinreichendem Mahlen oder Einweichen und Mahlen wird die Stärke aus dem Brei in der üblichen Weise abgesondert. Der Brei wird mit frischem Wasser angerührt und die Flüssigkeit, welche die Stärke aufgeschwemmt enthält, durch ein feines Sieb in ein Gefäss zum Absetzen gebracht, in welchem sie so lange ruhig stehen bleibt, bis sich die Stärke abgesetzt hat. Der Niederschlag, welcher Stärke von der üblichen Reinheit (käufliche Stärke) darstellt, wird in der üblichen Weise weiter behandelt, um ihn in eine verkaufsfähige Form zu bringen. Der Rückstand des Breies (die Pülpe), welche auf den feinen Sieben zurückgeblieben ist, wird mit den zuerst erhaltenen Lösungen der löslichen Kohlehydrate zusammengebracht; die Mischung wird dann mit etwa 2 Proc. ihres Gewichtes Schwefelsäure versetzt und das Ganze 2 bis 3 Stunden in Kesseln von geeignetem Material gekocht.

Das entstehende Product neutralisirt man durch Zusatz von Kalk und lässt es sich durch Absitzen klären. Man erhält so eine Zuckerlösung von mehr oder weniger grosser Concentration. Man kann dieselbe auch gleich durch Zusatz von Hefe zur Gährung bringen und dann zur Gewinnung von Alkohol der Destillation unterwerfen.

Verfahren zur Reinhaltung der in der Kartoffelstärkefabrikation und der Spiritusindustrie verwendeten Auswaschsiebe von O. Ruprecht (D.R.P. Nr. 113 095) besteht darin, dass bei eintretender Verkleisterung der Sieböffnungen die Siebe in vollkommen trockenem Zustande, zweckmässig bei senkrechter Stellung, auf beiden Seiten gleichzeitig mit roher Salzsäure gründlich abgebürstet, hierauf leicht mit kaltem Wasser überspritzt und nach 3- bis 4stündigem Stehenlassen wieder in Betrieb gestellt werden, worauf durch die an den Sieben noch anhaftende Säure im Vereine mit den in dem Kartoffelbrei enthaltenen Salzen und den auf den Sieben arbeitenden Bürsten die Sieböffnungen in kurzer Zeit vollkommen von den sie verkleisternden Eiweisstheilen befreit werden.

Pressen von Stärke-Tafeln und -Würfeln. Nach R. Oppel (D.R.P. Nr. 109 200) wird die in der Centrifuge abgeschleuderte, noch etwa 20 Proc. Wasser enthaltende Stärke mit Staubzucker vermengt, kurze Zeit gelinde getrocknet und in die Form von Tafeln oder Würfeln unter starkem Druck gepresst. Der sich leicht lösende Zucker erhöht die Zertheilbarkeit der Stärke-Tafeln oder -Würfel im Wasser.

Erhöhung der Löslichkeit von Dextrin. Nach R. E. Liesegang (D. R. P. Nr. 113 636) gibt eine Mischung von 800 g Dextrin und 200 g salpetersaurem Kalk beim Umrühren mit 1 *l* kalten Wassers sofort eine sehr gut klebende Masse. Eine solche Mischung von Dextrin mit Kalksalzen hat demgemäss den Vorzug, dass deren Auflösung vor Allem weit bequemer und ökonomischer zu bewerkstelligen ist als diejenige des reinen Dextrins. Dadurch, dass man den Ansatz mit Wasser nicht zu erhitzen braucht, tritt der Geruch des Dextrins viel weniger hervor, auch zeigt die Lösung eines derartigen Gemisches geringere Gelbfärbung als die des reinen Dextrins. Ein weiterer Vorzug des nach vorliegendem Verfahren erhaltenen Klebemittels ist der, dass dieses nicht sauer reagirt, wie manche anderen Klebemittel, welche mittels kalten Wassers zur Auflösung gebracht wurden. Die leichte Löslichkeit in kaltem Wasser macht ferner das mit Kalksalzen vermischte Dextrin sehr geeignet zur Darstellung von Aquarellfarben. Durch Erhöhung des Zusatzes von Kalksalz gelangt man schliesslich zu einer Masse, welche auch in dünnen Schichten nicht austrocknet.

Zum Aufschliessen von Stärke verrührt man dieselbe nach B. Bellmas (D. R. P. Nr. 110 957) mit 1- bis 3proc. Säure, z. B. 2proc. Schwefelsäure zu einer ziemlich dicken Milch und erwärmt diese 12 bis 14 Stunden auf 50 bis 55,5°, im Durchschnitt 53°. Die Stärke geht hierbei in die lösliche Modification über, welche sich durch ihre

Löslichkeit in kochendem Wasser sowie in kalter verdünnter Alkalilauge, z. B. 2proc. Natronlauge von 15° von ähnlichen Umwandlungsproducten der Stärke unterscheidet. Die bekannte ähnliche Aufschliessung von Stärke mit 7½- bis 15proc. Säure bei 40° erforderte zur Vollendung der Reaction 3 Tage Zeit, und es ging auch viel Stärke in der Form von Dextrin und Zucker in Lösung. Die aufgeschlossene Stärke wird mit Wasser ausgewaschen, centrifugirt und getrocknet.

Ueberführung der Holzfaser in Dextrose. A. Classen (D. R. P. Nr. 111 868) hat gefunden, dass man bei Anwendung einer verdünnteren Schwefelsäure, einer solchen von der Concentration der käuflichen Kammersäure (50 bis 60° B.), die Ueberführung der Sägespäne in Zucker leicht und rasch mit guter Ausbeute unter besonderen Versuchsbedingungen erzielen kann. Vermengt man 1 Th. lufttrockener Sägespäne (mit etwa 15 Proc. Wasser) mit etwa ¾ Th. Schwefelsäure von etwa 57° B., so entsteht eine mehr oder weniger grün gefärbte Masse, in welcher sich durch Ausziehen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur Zucker nicht nachweisen lässt. Uebt man aber auf diese mit Schwefelsäure vermischten Holzspäne einen Druck aus, welcher mittels einer hydraulischen Presse hervorgebracht wird, so vollzieht sich eine chemische Reaction, was sich darin zeigt, dass Wärme auftritt und dass die grüne Masse sofort in ein dunkles, scheinbar verkohltes Product übergeht. Zieht man dieses Product mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur aus, so erhält man sehr starke Zuckerreaction. Untersuchungen haben ergeben, dass durch die erwähnte Druckwirkung bereits die grösste Menge der Holzfaser in Dextrose übergeführt wird, und dass die gepresste Masse ausser Dextrose noch Producte enthält, welche zwischen Dextrin und Dextrose stehen. Nach Hinzufügen von 4 Th. Wasser auf 1 Th. des ursprünglich angewendeten Materials genügt ein etwa halbstündiges Kochen im offenen Gefässe, um die vollständige Ueberführung in Dextrose zu bewirken. Lässt man eine verdünntere Säure, etwa Säure von der Concentration unter 50° B. auf Sägespäne unter denselben Bedingungen einwirken, so vollzieht sich eine ähnliche Reaction, wie beschrieben, jedoch ist die Ausbeute an Dextrose geringer. Die Lösung, welche nach dem Verfahren entsteht, ist frei von denjenigen Zersetzungsproducten, welche die Gährung hemmen. Hierdurch unterscheidet sich die Lösung wesentlich von denjenigen, welche nach dem bisherigen Verfahren erhalten werden. Thatsächlich vergährt der nach diesem Verfahren erhaltene Zucker in derselben Zeit, wie der reinste Traubenzucker des Handels. — Es wird z. B. 1 Th. lufttrockener Sägespäne (mit etwa 15 Proc. Wasser) mit etwa ¾ Th. Schwefelsäure (die Menge der Säure ist von der Beschaffenheit des Materials mehr oder weniger abhängig) von etwa 55 bis 60° B. gemengt, die Mischung gepresst, bis eine harte, dunkel gefärbte Masse entsteht. Die Masse wird etwa ½ Stunde unter Druck belassen, alsdann zerkleinert, mit der 4fachen Menge Wasser übergossen und ½ Stunde gekocht und die erhaltene Lösung nach bekanntem Verfahren weiter behandelt.

Die Herstellung von Glykose aus Weizen beschreibt S. Stein (D. Zucker. 1900, 680) nach amerikanischem Muster. Nachdem das ausgedroschene Korn von allen anhängenden Fremdkörpern befreit ist, wird es eingeweicht. Dies geschieht, damit das Korn leichter gemahlen werden kann, und um die gummiartigen Stoffe aufzulösen. Es wird in grossen Holzbottichen mit Wasser von 30° ausgeführt, auf welcher Temperatur dasselbe während des ganzen Processes erhalten wird. Darauf bläst man verdünnte ($^3/_{10}$proc.) schweflige Säure in das Wasser ein, bis dasselbe sich mit dem Gase gesättigt hat, um auf diese Weise Gährung und Sauerwerden der Masse zu verhindern. Das Einweichen dauert ungefähr drei Tage. Sobald das Korn weich genug geworden ist, wird das Wasser erneuert und das erste Waschwasser läuft in den Abwasserkanal. Nach Vollendung der zweiten Wäsche wird das Korn in gewöhnlichen Mühlen mit Steinen oder Läufern in zwei Graden, erst grob und dann fein zerkleinert. Die Keime des Korns, welche ein im Handel unter dem Namen „Kornöl" bekanntes Oel enthalten, bilden ein sehr werthvolles Nebenproduct. Das zerquetschte Korn gelangt in ein Gefäss mit mechanischem Rührwerk, welches Stärkewasser enthält. Die Keime schwimmen dann bald oben auf, weil sie leichter sind als die Stärke, und werden durch ein Rohr, welches ein wenig über der Oberfläche des Wassers im Gefäss mündet, entfernt. Sie werden dann ihrerseits weiter auf einem in Bewegung gehaltenen Siebe gewaschen, auf welchem sie zurückbleiben, während das Stärkewasser durchfliesst. Sodann unterliegen die Keime der Centrifugirung, wodurch sie vom anhängenden Wasser befreit werden. Dann werden die Keime in einer Trockenstube mit heisser Luft getrocknet, gemahlen und zu Kuchen gepresst, wobei das Kornöl abfliesst. Die entstehenden Kuchen werden in grossen Mengen nach England unter dem Namen „corncake" eingeführt. — Nach der Abtrennung der Keime wird die stärkehaltige Masse weiter gemahlen und in einem Bottich bis zu einer gewissen Consistenz mit Wasser vermischt, darauf in schnellem Strom einem System von Sieben zugeführt, welches man den Schüttelapparat nennt. Das Sieb trägt einen sehr feinen Seidenstoff und ist im Winkel von 30° geneigt. Es bewegt sich unausgesetzt vorwärts und rückwärts, und zugleich läuft ein ununterbrochener Wasserstrom darüber. Die feinkörnigen Stärketheilchen und das Gluten gehen durch das Sieb und werden auf diese Weise von der Kleie getrennt, welche sich am unteren Ende des geneigten Siebes ansammelt. Diese Kleie wird entweder getrocknet und im pulverisirten Zustande verkauft oder auch feucht versendet und dient dann als Viehfutter. — Die Trennung des Glutens von der Stärke ist nicht sehr schwierig, da das Gluten bedeutend leichter ist. Man lässt das Gemisch über 80 m lange geneigte Tische laufen; dabei setzt sich die Stärke als das schwerere Pulver in dem oberen Theile ab, nach unten zu immer mehr und mehr abnehmend, während das Gluten vom Wasser fortgeführt wird und sich während etwa zwei Tagen in einer Cisterne absetzt, worauf man dann das darüber stehende

klare Wasser in den Abflusskanal fortlaufen lässt. — Die feuchte Stärke wird von den Tischen abgenommen und auf Darren getrocknet, welche entweder mit geschlossenen Dampfrohren oder durch heisse Luft mittels Ventilatoren erwärmt werden. Die Analyse von Stärke für die Glykosefabrikation ergab:

Stärke, rein	88,45
Faser (Cellulose)	0,00
Asche	0,13
Proteïn (Gluten)	0,49
Fett (Oel)	0,04
Feuchtigkeit	10,89

Das dem Gluten noch anhaftende Wasser wird durch Filterpressen entfernt und die Glutenkuchen werden nach dem Auspacken mit heisser Luft in Stuben getrocknet und in Fässer verpackt. Gluten sieht grauweiss aus und bildet unter dem Namen „Glutenmehl“ ein sehr geschätztes Viehfutter. Sehr oft wird es auch mit Kleie vermischt, als „Glutenfutter“ verkauft. Es besteht aus Pflanzeneiweiss und erhält vier verschiedene Albuminoïde: 1. Glutencaseïn, 2. Glutenfibrin, 3. Mucidin und 4. Gliadin. Von 100 Th. Gluten ist nahezu die Hälfte verdaulich, das Uebrige nicht. — Die Ueberführung der Stärke in Glykose geschieht in Gefässen, welche 500 k Stärke fassen, in den sogenannten „Convertern“. Die Stärke wird darin mit Wasser und einer berechneten Menge Schwefelsäure oder Salzsäure vermischt. Der Converter ist mit einer offenen Dampfschlange versehen, und die vollständige Umwandlung verläuft in $^1/_2$ Stunde bei einem Druck von 3,5 Atm. Sie ist beendet, wenn die bekannte chemische Reaction (Aufhören der Blaufärbung mit Jod) zeigt, dass keine Stärke mehr vorhanden ist. Sobald dies erreicht ist, kommt die Glykose in den Neutralisationsbottich. Beim Eintritt in dieses Gefäss stellt die Glykose eine bräunliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,179 vor. Durch den Process wird die freie Säure entfernt, und zwar mit Hilfe von Soda, wenn Salzsäure, und mit Hilfe von Kalk oder Marmorstaub, wenn Schwefelsäure angewendet wurde. Nach dem Neutralisationsprocess kommt die Filtration durch eine Filterpresse oder durch Taylor'sche Filterbeutel. Die dünne und klare von denselben ablaufende Flüssigkeit kommt dann zur Filtration über Knochenkohle. Von den Knochenkohlefiltern läuft der „Dünnsaft“ vollkommen hell und farblos ab und gelangt nun zum Zweck der Eindickung in die Verdampfstation, woselbst er in einem „Quadruple-Effet“ auf die geeignete Schwere von 1,296 oder 33° Bé. eingedickt wird. Der Dicksaft von solcher Schwere läuft noch einmal über Knochenkohle, um jede Spur von gelber Färbung zu entfernen, und wird dann benutzt zum Kochprocess im Vacuum. Hier erlangt er eine Schwere von 41 bis 44 Bé., je nach dem Wunsche des Käufers. Die fertige Masse passirt noch einmal ein in einem Kasten ausgespanntes Sieb und wird dann in Fässer abgefüllt. Glykosesyrup muss vollständig klar und farblos sein und im Munde keinen Nachgeschmack hinterlassen.

Zur Bestimmung des wahren Stärkegehaltes in Kartoffeln rührt man nach G. Baumert und H. Bode (Z. angew. 1900, 1111) 3 g der feinst gemahlenen lufttrockenen Kartoffelsubstanz im Porzellanbecher mit 50 cc kaltem Wasser an, lässt das Gemisch unter gelegentlichem Umrühren etwa 1 Stunde stehen, giesst dann die Flüssigkeit vom Bodensatze möglichst vollständig durch ein kleines Asbestfilter (Siebplatte von 2 bis 3 cm D.) ab, bringt dasselbe sammt den darauf befindlichen Substanztheilchen in den Becher zurück, fügt wieder etwa 50 cc Wasser hinzu und erhitzt den mit dem Deckel geschlossenen Becher $3^1/_2$ Stunden im Soxhlet'schen Dampftopfe auf annähernd (nicht über) 3 Atm. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Bechers mit 150 bis 200 cc kochenden Wassers in einen 250 cc-Kolben gebracht, behufs vollständiger Lösung der Stärke 10 Minuten gekocht, nach dem Erkalten bei 15° zur Marke aufgefüllt, gut gemischt und durch ein Faltenfilter filtrirt. Vom Filtrate werden 100 cc oder 200 cc mit 10 bez. 20 cc Natronlauge (100 g NaOH im Liter enthaltend) versetzt, wobei die Opalisirung der Flüssigkeit verschwindet und eine klare, beliebig lange Zeit haltbare Lösung entsteht. 25 cc derselben werden mit etwa 100 cc Alkohol (94 bis 96 Proc.) unter Umrühren vermischt, worauf man, noch ehe der Niederschlag sich zusammenballt, ungefähr 1 k feinflockigen Asbest hinzufügt. Das Rühren wird so lange energisch fortgesetzt, bis der Niederschlag unter Klärung der Flüssigkeit sich rasch zu Boden setzt. Wenn dies nach etwa 1 Minute noch nicht der Fall ist, fügt man unter Fortsetzung des Rührens noch kleine Mengen von Asbest hinzu, bis der Zweck erreicht ist. Die nunmehr klare Flüssigkeit wird, wie bei der Dextrosebestimmung, unter vorsichtiger Benutzung der Wasserluftpumpe durch eine vorher ausgeglühte Soxhlet'sche Asbestfilterröhre abgegossen, der Rückstand, ohne dass er mit dem Glasstabe zusammengedrückt wird, mit 80proc. Weingeist angerührt, so in möglichst lockerem Zustande auf das Filter gebracht und ausgewaschen, wobei man darauf achtet, dass sich in demselben stets Flüssigkeit befindet, andernfalls sich der Niederschlag festsaugt. Zur Entfernung der letzten Reste desselben aus dem Becherglase verwendet man zweckmässig die Salzsäure, deren man zur Zerlegung des Stärkenatriums benöthigt, indem man das Becherglas mit 3 bis 5 cc Salzsäure (5proc.) mittels einer Federfahne auswäscht, die gelöste Substanz durch Zusatz von 25 bis 30 cc Alkohol (94 bis 96 Proc.) wieder fällt und auf das Filter spült, welches nun mit 80proc. Weingeist, dann mit absolutem Alkohol, zuletzt mit wasserfreiem Aether ausgewaschen wird. Sind die letzten Reste desselben durch scharfes Absaugen entfernt, so wird das Filter im Luftstrome (welcher die in einem Luft- oder Sandbade liegende Röhre von der weiten Oeffnung her durchstreicht), bei 120 bis 130° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Alsdann erhitzt man das Rohr, während ein Luft- oder Sauerstoffstrom durch dasselbe hindurchgeleitet wird, mit einer Gasflamme vorsichtig in der Richtung des Stromes, wobei die Stärke schnell und ohne jede Spur eines kohligen Rückstandes

bei so niedriger Temperatur verbrennt, dass der Asbest kaum zum Glühen kommt. Nach dem Erkalten im Exsiccator wird das Filtrirrohr zurückgewogen und ist nach Herausnahme des mit dem Niederschlage auf das Filter gelangten Asbests, der dem gleichen Zwecke wieder dient, für die folgende Bestimmung gebrauchsfertig. Der durch das Glühen des Asbestfilters hervorgerufene Gewichtsverlust, der Verdünnung der ursprünglichen Stärkelösung durch die Natronlauge entsprechend um $^1/_{10}$ erhöht, ergibt die in 0,3 g Substanz enthalten gewesene wirkliche Stärkemenge, die nun natürlich noch procentisch und von der lufttrockenen Substanz auf die ursprünglichen, frischen Kartoffeln umgerechnet werden muss. Bezeichnet man mit: f das Gewicht der frischen Kartoffeln, l das Gewicht der daraus erhaltenen lufttrockenen Substanz, v den durch das Glühen des Asbests bewirkten Gewichtsverlust, so findet man den Procentgehalt der Kartoffeln an wirklicher Stärke (s) nach der Formel:

$$s = \frac{100\,(v \times 1{,}1)}{0{,}3} \times \frac{l}{f}.$$

Rübenzucker.

Mehrjährige Zuckerrüben und deren Nachzucht untersuchten F. Strohmer, H. Briem und A. Stift (Oesterr. Zucker. 1900, 502), desgleichen die Rübensamenzucht mittels Stecklinge (das. S. 146); darnach besteht in Bezug auf Zuckergehalt und die anderen, den fabrikativen Werth der Zuckerrübe bestimmenden Bestandtheile der Rübenwurzel zwischen Rüben aus Stecklingssamen und unter gleichen Vegetationsbedingungen erwachsenen Rüben aus Normalsamen derselben Abstammung kein wesentlicher Unterschied, und haben erstere deshalb denselben Werth als Rohstoff für die Zuckerfabrikation wie letztere. — Stecklingscultur der Rüben bespricht H. Briem (Oesterr. Zucker. 1900, 1), desgl. die einzelnen Pflanzen desselben Rübenknäuels (das. S. 137).

Die Ernährung der Zuckerrübe bespricht J. Stoklasa (Z. Böhmen 24, 557), — Bartos (Bl. Zucker. 1900, 225) die Rübencultur bei Feuchtigkeitsmangel.

Stickstoffdüngung der Samenrüben ist nach H. Wilfarth (Z. Zucker. 1900, 58) empfehlenswerth.

Wurzelbrand bringt Karlson (D. Zucker. 1900, 1267) mit der Stecklingszucht in Verbindung. — Gürtelschorf der Zuckerrübe nach J. Blossfeld (Bl. Zucker. 1900, 61). — Bacteriose der Zuckerrübe nach R. Fürth und A. Stift (Oesterr. Zucker. 1900, 159). — Milben in Rübenwurzelköpfen nach A. Stift (das. S. 857), desgl. W. Bartos (Z. Böhmen 24, 653).

Die Beizung des Rübensamens mit $^1/_2$proc. Carbolsäure zwecks Verhütung des Wurzelbrandes ist nach H. Wilfarth und G. Wimmer (Z. Zucker. 1900, 159 u. 411) zur Zeit die einfachste, billigste und sicherste Beizmethode.

Bekämpfung der Nematoden nach H. Wilfarth (Z. Zucker 1900, 195) und Hollrung (D. Zucker. 1900, 1626).

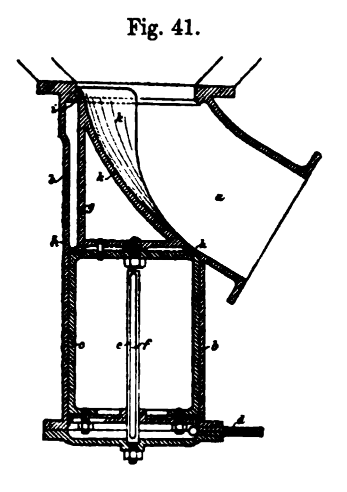
Steinfänger für Rübenschnitzelmaschinen von H. Hillebrand (D. R. P. Nr. 107 252 u. 107 997).

Schnitzelmaschine für Rüben von A. Litzkendorf (D. R. P. Nr. 107 253 u. 110 748), H. Stöpel (D. R. P. Nr. 112 100).

Schnitzelpressen von Mackensen (D. R. P. Nr. 106 970) und Bromberger Schnitzelmesserfabrik (D.R.P. Nr. 109 590 u. 110423).

Unterer Diffuseurverschluss. Nach Angabe der Maschinenfabrik Grevenbroich (D. R. P. Nr. 110 668) ist an die Entleerungsöffnung des Diffuseurs ein schlanker Rohrkrümmer *a* (Fig. 41) angeschlossen, an welchen sich die weitere Leitung zum Transport der Schnitzel anreiht. Die Verschlussvorrichtung besteht aus dem unten geschlossenen Cylinder *b* mit darin bewegtem Kolben *c* und Einführungs- und Abführungsstutzen *d* für das Druckmittel. Zur Verhinderung der drehenden Bewegung des Kolbens ist dieser mit einer Nuth versehen, in welche der Federkiel *f* eingreift, welcher sich an der mittleren Stange *e* befindet. Diese ist im Boden des Cylinders *b* in geeigneter Weise befestigt. Am oberen Ende des Kolbens *c* ist das die Verschlussöffnung ausfüllende Gleitstück *g* angebracht, welches in seiner oberen Fläche *k* die Form desjenigen Stückes des Abschlussrohres *a* besitzt, welches im Rohre zur Verbindung mit der Verschlussvorrichtung frei gelassen ist. Zwischen Verschluss und Kolben ist eine Dichtung *h* aus beliebigem Material befestigt. Diese ist conisch gestaltet. Entsprechend dieser conischen Form ist auch der untere Rand *i* der Oeffnung des Diffuseurs ausgebildet. Die Schliessung der Diffusionsöffnung geschieht durch ein Rohr *d* unter dem Kolben *c*. Der Kolben bewegt sich nach aufwärts. Durch Anpressen der Dichtung *h* an den Rand *i* wird vollständiger Abschluss des Diffuseurs erzeugt. Das Gleitstück *g* ragt dann in den Diffuseur hinein. Dies schafft einen weiteren Vortheil bei der Diffusion. Wenn bei dem Diffuseur der Saft unten seitwärts abgeführt wird, wird ein kegelförmiger Kern von Schnitzeln im unteren Theile wesentlich weniger ausgelaugt, als dies im übrigen Theile des Diffuseurs der Fall ist. Der Raum, welchen diese Schnitzel einnehmen, wird nunmehr zum grössten Theile durch den in den Diffuseur hineinragenden Theil ausgefüllt. Um den Verschluss zu öffnen, wird das Druckmittel durch das

Fig. 41.



Rohr *d* mittels Umstellen eines Hahnes abgelassen. Der Kolben *c* mit dem Gleitstück *g* senkt sich nunmehr schnell, und es bildet dann die obere Wandung des Gleitstückes *g* die Wandung des schlanken Rohrkrümmers *a*. Die Schnitzel lassen sich durch das schlanke Rohr schnell und leicht aus dem Apparat entfernen.

Flusssäure will F. Verbiese (Bull. Assoc. 1899, 309) gleichzeitig mit den frischen Schnitzeln in die Diffuseure bringen. — Heerma van Voss (Z. Zucker. 1900, 438) empfiehlt hierfür Fluorammon.

Zur Verhinderung der Zersetzung von Zuckerlösungen ist Formaldehyd nach A. Schott (Z. Zucker. 1900, 434) wenig geeignet.

Die heisse Diffusionsarbeit nach H. Bosse (D. R. P. Nr. 105 706) soll bessere Säfte und grössere Ausbeuten liefern. Die hohe Temperatur vom 1. Diffuseur an lässt den Diffusionsprocess schneller verlaufen, es ist deshalb eine kürzere Diffusionszeit möglich, auch kann die Batterie aus weniger Gefässen bestehen. Doch ist davor zu warnen, hierin zu sparsam zu sein und in jedem Falle, wo es sich um eine Batterie handelt, diese nicht unter 12 Gefässen zu wählen. Die Ersparniss beim Saftabzug kann 20 und mehr *l* für 1 hk Rüben erreichen, doch thut man gut, sie nur mit etwa 10 bis 12 *l* in Anschlag zu bringen. Die Temperatur in der Batterie braucht durchgängig vom ersten bis letzten Diffuseur gleich niedrig, etwa 67 bis 72° gehalten zu werden, um dennoch gutes Auslaugen zu haben. Solch niedere Temperaturen befördern erst recht ein gutes Drücken und geben mindestens nicht schlechtere Quotienten im Saft, als dieses bei 60er Graden der Fall ist. (D. Zucker. 1900, 224 u. 323.)

Heisse Diffusionsarbeit. C. Pfeiffer (D. Zucker. 1900, 57 u. 181) bemängelt dieses Verfahren; er empfiehlt die Entleerung der Diffuseure mit Druckluft.

Arbeit mit heissem Druckwasser in der Diffusion. Nach H. Claassen (Z. Zucker. 1900, 748) werden auf 100 k Rüben im Allgemeinen ungefähr 110 k Diffusionssaft und 120 k Dünnsaft erhalten. Wird der Diffusionssaft in Vorwärmern auf 80° angewärmt, so muss der Dünnsaft zunächst um weitere 20° bis zur Siedetemperatur erwärmt werden und ferner muss die Wärme zugeführt werden, welche durch Verdunstung während der Saturation und durch Abkühlung verloren geht. Dieses Nachwärmen erfordert auch 20 w auf 1 k Saft, so dass also im Ganzen 40 w auf 1 k Dünnsaft gerechnet werden müssen. Auf 100 k Rüben oder 120 k Dünnsaft müssen daher $120 \times 40 = 4800$ w zugeführt werden. Wird diese Anwärmung nun in Vorwärmern mit Brüdendämpfen aus dem Saftkocher oder dem ersten Körper vorgenommen, so werden, wenn das condensirte Wasser mit 100° abläuft, auf 100 k Rüben 9 k Dampf gebraucht. Ebensoviel Dampf wird aber auch nur gebraucht, wenn er direct durch Schnattern in die Säfte geleitet wird. Der Unterschied ist eben nur der, dass die Säfte durch den condensirten

Dampf verdünnt werden und dass daher auf 100 k Rüben nicht 120 k Saft, sondern 129 k erhalten werden und verdampft werden müssen. Geschieht die Verdampfung im Vierkörperapparat, so gebraucht man zum Verdampfen der 9 k Wasser 2,4 k Dampf und diese Dampfmenge ist der wirkliche Mehrverbrauch an Kesseldampf, den man bei Verwendung der Schnattern mit Brüdendampf gegenüber den Vorwärmern hat. Bei einer täglichen Verarbeitung von z. B. 5000 hk Rüben werden daher 120 hk Dampf mehr verbraucht, zu deren Herstellung bei 8facher Verdampfung 15 hk Kohlen nöthig sind. Bei 80 Tagen entsteht daher ein Mehrverbrauch von 120 t Kohlen, welche bei einem Preise von 16 Mk. die Tonne einen Geldwerth von 1920 Mk. haben. Dieser grösseren Ausgabe bei Verwendung der Dampfschnattern stehen aber Ersparnisse gegenüber. Um den Dünnsaft von 5000 hk Rüben anzuwärmen, müssen Vorwärmer mit im Ganzen etwa 100 qm Heizfläche (50 qm für den saturirten Saft und 50 qm für den Dünnsaft) vorhanden sein, wenn man einen Wärmeübertragungs-Coëfficienten von 6 annimmt. Solche Vorwärmer kosten einschliesslich der Aufstellung ungefähr 7000 Mk. und von diesem Anlagekapital müssen für Verzinsung und Amortisation mindestens 10 Proc., also 700 Mk., dem Betrieb belastet werden. Dazu kommen die Kosten für Reinigung und Reparaturen mit jährlich mindestens 300 Mk., so dass die Gesammtbetriebskosten der Vorwärmer ungefähr 1000 Mk. betragen. Die Anwärmung mit Dampfschnattern bewirkt daher nur einen Mehraufwand von etwa 920 Mk.

Warme Diffusion. M. Melichar (Z. Böhmen 25, 8) bezweifelt die Verwendbarkeit der sog. Schnattern und empfiehlt die höchste Temperatur dem ersten Diffuseur zu geben.

Heisse Arbeit in der Diffusionsbatterie. Nach E. Müller (D. Zucker. 1900, 1941) sind als Vorzüge der warmen Arbeit hervorzuheben: 1. etwa 10 Proc. geringerer Saftabzug und in Folge dessen weniger Dampfverbrauch in der Verdampfstation; 2. Dampfersparniss bei der Anwärmung in der Diffusion, wo kaum noch die Saftdampfventile an den Calorisatoren geöffnet zu werden brauchen, um mit Leichtigkeit die nöthige Temperatur zu erzielen; 3. Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Schnitzelpressen um 15 bis 20 Proc.; 4. Erhöhung des Trockensubstanzgehaltes der abgepressten Schnitzel von 12,5 auf 16 Proc. und darüber. In Folge dessen ist der Kohlenverbrauch in der Schnitzeltrocknung 15 k unter der garantirten Menge geblieben; 5. die Leistungsfähigkeit des Trockenofens wird durch das Vertrocknen von warmen Schnitzeln ganz bedeutend erhöht.

Diffusionsverfahren mit oder ohne äussere Beheizung der Diffusionsbatterie von L. Naudet (D. R. P. Nr. 114543) ist dadurch gekennzeichnet, dass der aus dem mit frischen Schnitzeln beschickten Diffuseur austretende Saft mit Hilfe einer Pumpe durch den nächstfolgenden Calorisator und nach jenem Diffuseur zurückgeführt wird, und während dieses Kreislaufes auf die höchste Temperatur der Diffusion (75 bis 80°) gebracht wird.

Auslaugung bei der Diffusion bespricht E. Karlson (D. Zucker. 1900, 971). In den beiden äussersten Momenten der Diffusionsarbeit, in den ersten Saftportionen des ersten Diffuseurs und in den letzten Nachsäften des letzten, also wahrscheinlich auch in allen übrigen, ergeben sich beinahe vollkommen gleiche Mengenverhältnisse zwischen den Gruppen von Verbindungen, die lösliche und unlösliche Kalksalze liefern, welche als Resultat ihrer gegenseitigen Wirkungen bei der Saturation das überschüssige K_2CO_3 ergeben haben, und das in nahezu überall gleichen Mengen.

Homogentisinsäure ist nach M. Gonnermann (D. Zucker. 1900, 350) die farbenbedingende Substanz der Zuckerrübe.

Saftreinigung. Reinigen von Zuckersäften durch übermangansaure Salze von M. Fayolle (D. R. P. Nr. 112 660). Die Wirkung der schwefligen Säure und der übermangansauren Salze auf den Saft ist im Wesentlichen bekannt. Die Behandlung mit übermangansaurem Kali oder Natron und überhaupt übermangansauren Alkalien hinterlässt eine gewisse Menge Alkalis, welche die Krystallisation des Zuckers verhindern. Wenn man eine Zuckerlösung kalt mittels einer Lösung von übermangansaurem Kalk von 20 bis 25 Proc. in einer Menge von 1 bis 3 Proc. vom Zucker behandelt, so entsteht bei schwachsaurer Lösung eine langsame Entfärbung, welche erst nach mehreren Stunden beendet ist und welche bei neutraler oder alkalischer Lösung noch langsamer stattfindet. Bei Erwärmung auf 60 bis 80° findet die Zersetzung des übermangansauren Kalkes schneller statt, sie erfordert jedoch noch 20 bis 25 Minuten bis zu ihrer Vollendung, und man kann sie sehr leicht an der Färbung des sich bildenden Mangansuperoxyds verfolgen. Wenn man schliesslich eine unreine Lösung von Rohzucker oder heller oder dunkler Cassonade behandelt, werden die Unreinigkeiten und die Glukose angegriffen und zerstört, ehe der Zucker angegriffen wird. Wenn man Raffineriesaft, welcher 9 Proc. Zucker enthält, 1 Proc. Calciumpermanganat, auf Zucker bezogen, zusetzt, also bei dem bezeichneten Gehalt des Saftes an Zucker 0,9 g Calciumpermanganat auf 1 k Saft, und alsdann die Flüssigkeit in der in der Zuckerfabrikation gebräuchlichen Weise mit Kohlensäure behandelt, so geht die violette Färbung sehr rasch in roth über und schlägt dann weiter schnell in schwarz und braun um, wobei sich ein Niederschlag bildet, welcher aus Calciumcarbonat und Mangansuperoxyd besteht. Die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit ist schwach alkalisch und wird zwecks Neutralisation mit einer Säure, beispielsweise mit schwefliger Säure, behandelt. Der nicht mit Calciumpermanganat behandelte Saft enthielt auf 100 g Trockensubstanz 64,68 g Saccharose und 4,956 g Asche nebst 17,32 g Nichtzucker; Glukose war nicht vorhanden. Die Alkalinität wurde zu 2,47 gefunden. War nun dieser Saft mit Calciumpermanganat und hierauf mit Säure behandelt worden, so war der Saccharosegehalt in 100 g der Trockensubstanz, welche in beiden Fällen 82 Proc. vom Saft betrug, auf 76,14 g gestiegen, während die Asche auf 3,55 g und der Gesammtnichtzucker auf 5,86 g herunter-

gegangen war. Glukose war auch in diesem Falle nicht vorhanden und die Reaction der Lösung war neutral. Auch bei Versuchen, welche mit Rohrzucker (sog. Cassonade) ausgeführt wurden, wurde ein ähnliches Ergebniss erzielt. In diesem Falle wurde noch ein Vergleichsversuch vorgenommen, wobei der Saft zunächst einer Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd und alsdann einer Reduction mit Zinkhydrosulfit unterworfen wurde. Der Saccharosegehalt wurde im ursprünglichen, nicht behandelten Saft zu 94,84 gefunden, welcher Gehalt auch bei der Behandlung mit Calciumpermanganat derselbe blieb. Bei nachfolgender Neutralisation der entstandenen geringen Alkalität vermittels schwefliger Säure ergab sich eine geringe Verminderung des Saccharosegehaltes, indem 94,65 Proc. gefunden wurden, dagegen ging der Saccharosegehalt des mit Wasserstoffsuperoxyd und Zinkhydrosulfit behandelten Saftes auf 94 Proc. herunter. Der Glukosegehalt des ursprünglichen Saftes war 0,462, welcher nach der Behandlung mit Calciumpermanganat ziemlich derselbe blieb (0,465), dagegen nach der Neutralisation mit schwefliger Säure um ein Geringes (auf 0,615) gestiegen war. Im Gegensatz hierzu zeigte das Wasserstoffsuperoxydverfahren eine Steigerung der Inversion bis auf 0,978. Im Uebrigen waren die Versuchsergebnisse folgende:

	Ursprünglicher Saft	Mit Calciumpermanganat behandelt	Mit Calciumpermanganat u. schwefliger Säure behandelt	Mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt
Asche	0,900	0,900	1,22	1,22
Nichtzucker . .	1,698	0,450	0,695	1,460
Farbe	100	36	22	44,8

Diese Versuchsergebnisse lassen erkennen, dass der krystallisationsfähige Zucker niemals angegriffen und die Lösung in hohem Grade entfärbt wird. Die Menge des Invertzuckers war nur geringen Schwankungen unterworfen und hatte zuweilen sogar etwas abgenommen. Es haben sich vorzüglich die Permanganate des Kalkes, des Baryts, des Strontians und der Thonerde als zweckmässig erwiesen, welche nach der Reaction unlösliche Producte, nämlich Erdalkalicarbonate oder Thonerde, bilden. Die Säurezufuhr erfolgt nach der zweiten Behandlung mit Kohlensäure, sofern es nothwendig erscheint, die Flüssigkeit zu neutralisiren, weil alsdann die Oxyde und Carbonate bereits vollständig durch Filtration abgeschieden sind und durch die Säure nicht zersetzt werden können. — Der aus den Pressen oder der Diffusion gewonnene, mit Kalk behandelte Saft wird, wie üblich, der zweimaligen Saturation unterworfen mit dem Unterschiede, dass der Saft, welcher nach der Saturation trübe ist und noch eine gewisse Menge Kalk enthält, filtrirt und mit einer Lösung von übermangansaurem Kalk von 25 bis 30 Proc. behandelt wird, wodurch man also 0,1 bis 0,3 Proc. Permanganat je nach dem Reinheitsgrade des

Saftes zuführt. Zu 100 *l* Saft wäre also 1 *l* Lösung von 3 Proc. zuzusetzen, wenn man 0,3 Proc. Permanganat zusetzen will; wünscht man dagegen nur 0,1 Proc. einzuführen, so ist diese Menge in 3 hl zu geben. Der Zusatz muss zu den kalten oder lauwarmen Lösungen gegeben werden. Natürlich kann sich das Verhältniss des Permanganats je nach der Beschaffenheit des zu behandelnden Saftes ändern. Die Proteïnstoffe und alle stickstoffhaltigen Oxyde bilden ein Gummi mit dem bei der Zersetzung des übermangansauren Kalkes sich bildenden Mangansuperoxyd und werden vollständig ausgeschieden; die Lösungen sind vollständig sterilisirt. Man lässt das Permanganat 25 bis 30 Minuten einwirken, dann beendet man die Saturation wie gewöhnlich, indem man gegen das Ende derselben erwärmt, um die entstandenen Bicarbonate zu zerlegen. Die Lösung wird mit Hilfe einer der angegebenen Säuren soweit neutralisirt, dass der Saft nur noch Spuren von Alkalität aufweist. Die Behandlung mit Phosphorsäure hat den Vortheil, die etwa in Lösung befindlichen Spuren der den Kalk stets begleitenden Magnesia niederzuschlagen und den Salzgehalt zu verringern, indem sich die Magnesiasalze gleichzeitig mit den in Lösung befindlichen, bei der Oxydation verschiedener organischer Stoffe entstehenden Aminen niederschlagen. Wendet man dagegen nach einer anderen Ausführungsform schweflige Säure an, so werden die in Form von Bi- und Sesquioxyd in der Lösung befindlichen Manganoxydspuren zum Protoxyd reducirt und es wird dadurch der Lösung ein Grad von Säure gegeben, welcher gerade ausreicht, um die Wiederfärbung der Kochmasse zu verhindern. Man kann dann den Vorgang leicht verfolgen; der Saft, welcher zuerst eine deutlich gelbe Färbung zeigte, wird augenblicklich hell strohgelb, weil die Lösung Spuren freier Säure besitzt. Jetzt unterbricht man den Zufluss der schwefligen Säure. Wenn die Lösung nur Spuren schwefliger Säure enthält, so sind diese schnell, ohne Inversion hervorzurufen, beim Eintreten des Kochens beseitigt; der krystallisirende Saft färbt sich nicht wieder und wird neutral. Der so behandelte neutrale Saft enthält keine Basen oder Salze von Erdalkalien mehr; er kann erhitzt oder concentrirt werden, ohne sich in erkennbarer Weise zu färben oder Invertzucker zu geben. Dementsprechend können auch die Dicksäfte und Syrupe behandelt werden.

Die Reinigung und Entfärbung von Zuckersäften geschieht nach J. H. Lavollay und G. E. Bourgoin (D. R. P. Nr. 112 120) mit Hilfe von Manganaten und des elektrischen Stromes. Das Verfahren kann zweckmässig in Trögen ohne poröse Scheidewände mittels Metallelektroden ausgeführt werden, und zwar kann man vortheilhaft Zink verwenden, welches sich in der Praxis bewährt hat. Der angewendete elektrische Strom muss eine Spannung von ungefähr 6 bis 12 Volt und eine Dichte zwischen 0,2 und 1 Amp. für 1 qm Elektroden-Oberfläche haben. — Bei der Zuckerfabrikation kann die Behandlung in einem beliebigen Stadium des Fabrikationsverfahrens einsetzen, beispielsweise kann sie nach der ersten Saturation mit Kohlensäure vorgenommen werden. Beim Verlassen der Filterpressen wird der Saft mit 0,5 bis

1 Proc. Calciummanganat versetzt, auf eine Temperatur von 60 bis 80° gebracht und unter Umrühren der Einwirkung des elektrischen Stromes unter den oben angegebenen Bedingungen ausgesetzt. Es ist zweckmässig, in regelmässigen Zwischenräumen die Richtung des Stromes umzukehren, um die Polarisation des Bades zu vermindern und die Reaction der Ionen zu erleichtern. Man unterbricht den elektrischen Strom, wenn der Saft eine hellgraue Farbe angenommen hat, und versetzt ihn, um den technischen Effect noch zu erhöhen, zweckmässig mit frisch gefälltem Baryum- oder Calciumcarbonat (ungefähr 1 : 100), rührt kräftig um, lässt absetzen und filtrirt. Hiernach fährt man in der Fabrikation in gewöhnlicher Weise fort. So kann auch der Ablauf des ersten Productes behandelt und dann von Neuem auf Korn verkocht werden, so dass man ein besseres Ausbringen beim ersten Product erhält. Bei der Raffinerie hat das Verfahren den Zweck, die Syrupe zu reinigen und zu entfärben, welche zur Herstellung weissen Zuckers bestimmt sind. Das Verfahren ist dasselbe wie bei der Anwendung in der Zuckerfabrikation. Die auf eine Temperatur von 70 bis 80° gebrachten Syrupe werden mit Calciummanganat und unter Umrühren der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen.

Die Reinigung von Zuckersäften geschieht nach G. Schollmeyer (D. R. P. Nr. 109 589) durch deren gleichzeitige Behandlung mit Ozon während der Elektrodialyse unter Verwendung von löslichen Elektroden wie Zink oder Eisen. Letztere Metalle sind lediglich gewählt, um auszudrücken, dass es in diesem Falle gleichgültig ist, ob die Elektroden Alkaliverbindungen geben oder nicht. Eisen verdient den Vorzug, weil sich beim Zusammentreffen von frisch gefälltem Eisen (Eisenhydroxyd) und activem Sauerstoff (Ozon) intermediäre sauerstoffreiche Verbindungen bilden, welche sich wieder unter Sauerstoffabgabe in Eisenhydroxyd verwandeln und die Rolle eines Sauerstoffüberträgers spielen. Dieser Sauerstoff im Entstehungszustande wirkt in hohem Maasse reinigend und bleichend. Die Ausführung des Verfahrens kann in beliebiger Weise mit der Maassgabe erfolgen, dass diejenigen Abtheilungen des elektrodialytischen Bades, welche den Zuckersaft aufnehmen sollen, mit geeigneten Vorrichtungen versehen werden, um während der Elektrodialyse Ozon in den Saft einführen zu können.

Reinigen von Zuckerlösungen unter Benutzung der Elektrolyse. Nach A. Baudry und P. Charitonenko (D. R. P. Nr. 111 324) wird der Zuckersaft zunächst bis zur Neutralität mit schwefliger Säure (SO_2) saturirt, um zunächst einen etwaigen kleinen Gehalt an Kalk zu fällen und um die Kali- und Natronsalze in neutrale schwefligsaure Salze umzuwandeln. Nach der Filtration wird der klare Saft in die mittlere Abtheilung eines Elektrolysegefässes abgelassen, welches durch zwei durchlassende Querwände in drei ungleiche Abtheilungen getheilt wird. Die Querwände bestehen aus Holzrahmen, in welche Pergamentpapier eingespannt ist, oder die durch ein Gemisch von Kohle und etwas Manganoxyd ausgefüllt sind. Es kann aber auch

jede andere durchlassende Füllung verwendet werden, welche nur keinen zu grossen Widerstand für den elektrischen Strom bietet. In jeder dieser drei Abtheilungen befinden sich Elektroden von runder oder schneckenförmig gewundener Form, welche auf einer sich langsam drehenden Welle montirt sind. Um diese in stets reinem Zustande zu erhalten und dadurch die Polarisation aufzuheben, bewegen sich die Elektroden durch Walzen aus Gummi oder anderem Material, wie das durch die schweizerische Patentschrift 2038, Klasse 70, bekannt geworden ist. Die mittlere Abtheilung, welche die grösste ist, nimmt den Zuckersaft auf und enthält die Anoden, während die beiden seitlichen Abtheilungen mit Wasser gefüllt sind und die Kathoden enthalten. — Die Elektroden werden aus sog. löslichen Metallen gebildet, wie z. B. Zink, Aluminium, Blei, Zinn, Eisen, Nickel u. s. w., sei es in reinem Zustand oder in Verbindung mit einander, wobei für die Kathoden diejenigen gewählt werden müssen, welche durch die gelösten Alkalien nicht angegriffen werden (Nickel, Eisen, Zinn, Kupfer, verzinnt, vernickelt, versilbert oder dgl.). — Um den Verlust an elektrischer Energie zu vermindern, welcher durch den Widerstand des Elektrolyten verursacht wird, lässt man den Zuckersaft und das Wasser bei hoher Temperatur in das Elektrolysegefäss eintreten, und um sie bei derselben zu erhalten oder eventuell noch eine Erhöhung der Temperatur zu ermöglichen, werden am Boden einer jeden Abtheilung eine Reihe von äusserlich verzinnten Kupferrohren angebracht, durch welche man Dampf leiten kann. Der Zuckersaft wird darnach filtrirt und verdampft. Der Saft wird alsdann nach dem Eindicken zum Syrup mit etwas Kalk oder Baryt versetzt, bis die Alkalität etwa 0,1 Proc. beträgt, und dann mit schwefliger Säure neutralisirt. Der so gebildete Niederschlag von schwefligsaurem Kalk oder Baryt dient dazu, die beim Eindampfen ausgefallenen Verunreinigungen zu sammeln und so leichter filtrirfähig zu machen, so dass sie bei der zweiten Behandlung durch den grösseren Zusatz von schwefliger Säure nicht wieder aufgelöst werden. Der filtrirte, klare, neutrale Syrup, dessen Temperatur nicht über 40 bis 50° sein darf, fliesst in die mittlere Abtheilung eines zweiten Elektrolysegefässes, welches ähnlich construirt ist wie dasjenige, welches vorher beschrieben wurde, um in der hier negativen Abtheilung der Elektrolyse unterworfen zu werden. Auf dem Wege zu dem Gefäss erhält der Syrup die erste Injection von schwefliger Säure, dann eine zweite im Gefäss selbst, so dass er eine Acidität (Säuregehalt) von 0,5 bis 0,30 Proc. erhält, entsprechend dem Grad der Entfärbung, welchen man zu erzielen wünscht, sowie der Zeit der Einwirkung der Elektrolyse. Die negative Abtheilung ist mit einem Rohr aus Blei versehen, durch welches die schweflige Säure eintritt. — Die schweflige Säure zersetzt den organischen Nichtzucker, wodurch die organischen Säuren frei werden; sie wird durch die Verbindung mit dem an der Kathode frei werdenden Wasserstoff in hydroschweflige Säure (SO_2H_2) verwandelt, welche bekanntlich eine sehr grosse Entfärbungskraft besitzt und keine Gefahr

der Invertirung bietet. Etwa in der Mitte der elektrolytischen Behandlung erhöht man die Temperatur auf 70 bis 80°, um die hydroschweflige Säure zu zersetzen und den Widerstand der Elektrolyten (Syrup und Wasser) zu vermindern. Die organischen Säuren und die schweflige Säure (ebenso wie die Derivate) gehen dann in die seitlichen Abtheilungen über, welche Wasser und Anoden enthalten. So erhält man einen sehr reinen, leicht flüssigen und sehr entfärbten Syrup, und diese kräftige Behandlung eignet sich auch sehr gut im Allgemeinen für alle Zuckerlösungen, welche Verunreinigungen enthalten, welche in saure Producte übergeführt werden können. — Da es in einzelnen Fällen vortheilhaft ist, die geringen durch Elektrolyse entfernbaren Verunreinigungen, welche der Saft noch enthalten kann, so weit als möglich zu entfernen, unterwirft man die Zuckerlösung noch ein zweites Mal der Elektrolyse in einem Gefäss, in welchem man im Stande ist, zu gleicher Zeit alle elektropositiven und elektronegativen Verunreinigungen zu entfernen. Dieses Gefäss ist in seiner ganzen Länge durch durchlassende Querwände in eine Reihe von Abtheilungen getheilt, welche in ihrer Mitte sämmtlich durch eine Welle durchschnitten werden, auf welcher die runden Elektroden befestigt sind, welche sich, wie früher beschrieben, zu ihrer Reinhaltung zwischen Walzen drehen. Jedoch sind in denjenigen Abtheilungen, in denen die Zuckerlösung umläuft, keine Elektroden vorgesehen, sondern diese sind alle in denjenigen Abtheilungen angebracht, in welchen das Wasser fliesst. Die Zuckerlösung ist somit zu gleicher Zeit von der einen Seite der Einwirkung der Anoden, von der anderen Seite derjenigen der Kathoden ausgesetzt.

Elektrolytische Reinigung von Zuckersäften. Nach H. Palm (D.R.P. Nr. 115 630) kann bei der Elektrolyse von Zuckersäften mit starren Metallelektroden ohne Diaphragma eine Entfernung der anorganischen Salze nie erfolgen, da das an der Kathode frei gewordene Kalihydrat sich stets wieder mit der entsprechenden, an der Anode in Freiheit gesetzten Säure verbindet, also ein Kreislaufprocess eintritt. Es kann also im besten Falle eine Entfernung der Eiweiss- und sonstigen organischen Nichtzuckerstoffe erreicht werden. Verwendet man hingegen Kathoden aus einem flüssigen Metall (Quecksilber oder leicht schmelzbare Legirungen, welche bei der Temperatur von 70 bis 90° flüssig sind), so verbindet sich das Alkalimetall mit dem Kathodenmetall zu dem entsprechenden Amalgam bez. der Alkalilegirung. Da der eine Theil des Alkaliamalgams bez. der Legirung sich stets wieder zurückzersetzt, so kann man diese Rückzersetzung in vortheilhafter Weise durch verschiedene Stromdichten so regeln, dass stets die für eine günstige Weiterverarbeitung des Saftes richtige Alkalität vorhanden ist. Reichert sich das Alkalimetall im Kathodenmetall zu sehr an, so ist letzteres mit Wasser zu waschen. Da durch Verwendung flüssiger Metallelektroden eine wagrechte Anordnung des Apparates erforderlich ist und daher eine möglichst hohe Stromdichte erzielt werden muss, um nicht zu einer in der Flächenausdehnung zu umfangreichen Apparatur zu gelangen, so

ist es von Vortheil, die Oberfläche der Kathode durch einen sie schneidenden, in das Kathodenmetall eintauchenden Rührer mit gradliniger oder kreisförmiger Bewegung stets rein von den von der Anode abfallenden Schlammtheilen zu erhalten. Die wagrechte Anordnung sowie der Umstand, dass die aus dem flüssigen Metall bestehende Kathode naturgemäss unter der Anode angebracht werden muss, bedingt ferner eine Form der Anode, welche bei Zulässigkeit hoher Stromdichte den an der Anode und Kathode entweichenden Gasen leicht Durchgang gestattet. Dies erreicht man durch Anoden, welche nicht in der Richtung der Fläche, sondern in ihrer Längenausdehnung wirken, also aus einzelnen, zur Kathodenfläche senkrecht oder schief gestellten Blechen oder Stäben hergestellt sind. — Da die grösste Stromdichte an den Kanten bez. Stabenden herrscht, wird der Anodenschlamm leicht abgestossen, was auch durch Bewegung der Anoden innerhalb eines kleinen Spielraumes befördert werden kann. Falls jedoch trotz der Anwendung der flüssigen Elektroden der Alkaligehalt zu hoch steigen sollte oder man von den flüssigen Elektroden absehen und mit starren Elektroden eine Reinigung durchführen will, führen nachstehende Verfahren zum Ziel. — Bei der Elektrolyse von Zuckersäften mit löslichen Elektroden ohne Diaphragma sind dem Anscheine nach nie die einzelnen Stadien der Reinigung genau verfolgt worden. Die von den Erfindern durchgeführten, in sehr kurzen Zeitintervallen gemachten Saftanalysen haben ergeben, dass die Reinigung der Säfte durch Elektrolyse im Anfang sehr rasch steigt und in kurzer Zeit Erhöhungen der Reinigungsquotienten um 6 bis 7 Proc. erreicht werden. Der Alkaligehalt nimmt allmählich zu, bis er bei einem Maximum stehen bleibt, welches bei weitem nicht dem ganzen in dem betreffenden Saftquantum enthaltenen Alkaligehalt entspricht. In demselben Augenblick sinkt der Reinheits-Coëfficient beinahe um den ganzen bereits erzielten Effect, und es geht dann die weitere Reinigung nur sehr langsam und mit grossem Kraftverbrauch vor sich. Es geht also ein Theil der Verunreinigungen bei zu grossem Alkaligehalt wieder in Lösung. Dieser Uebelstand kann dadurch verhindert werden, dass man die Säfte bei Erreichung dieses Alkalitätsmaximums filtrirt und dann erst weiter elektrolysirt, wodurch dann leicht eine weitere Reinigung um 6 bis 7 Proc. erzielt wird. Denselben Zweck erreicht man, wenn man die Säfte während der Elektrolyse stetig theilweise neutralisirt, wodurch ebenfalls Reinheits-Coëfficienten bis zu 99 erreicht werden können. Zur Neutralisation kann man natürlich jede Säure nehmen, mit Hinsicht auf den vorliegenden Zweck eignen sich jedoch am besten wenig dissociirte, also schwach oder nicht invertirende Säuren, welche womöglich mit dem Anodenmetall unlösliche Verbindungen geben. Als Anodenmetall kann jedes lösliche Metall verwendet werden, doch hat in den meisten Fällen das Eisen gegenüber solchen Metallen, welche Alkaliverbindungen geben, also z. B. Zink, Blei, Aluminium, den Vorzug. Das Verfahren ist sowohl für Rohsäfte als für Melassen und sonstige Zuckerlösungen anwendbar.

Elektrolytische Reinigung von Zuckerlösungen. Die Vorrichtungen von H. Palm (Oesterr. Pat. 1899, Nr. 1126) sollen es ermöglichen, auch ohne Anwendung von Diaphragmen eine vollständige Reinigung von Zuckersäften durch Elektrolyse durchzuführen. Bei der der Elektrolyse von Zuckersäften mit starren Metallelektroden ohne Diaphragma kann eine Entfernung der anorganischen Salze nie erfolgen, da das an der Kathode frei gewordene Kalihydrat sich stets wieder mit der entsprechenden, an der Anode in Freiheit gesetzten Säure verbindet. Es kann also im besten Falle eine Entfernung des Eiweisses und der sonstigen organischen Nichtzuckerstoffe erreicht werden. Verwendet man hingegen Kathoden aus einem flüssigen Metall (Quecksilber oder leicht schmelzbare Legirungen, welche bei der Temperatur von 70 bis 90° flüssig sind), so verbindet sich das Alkalimetall mit dem Kathodenmetall zu dem entsprechenden Amalgam bez. Alkalilegirung. Da der eine Theil des Alkaliamalgams bez. der Legirung sich stets wieder zurückzersetzt, so kann man diese Rückzersetzung in vortheilhafter Weise durch verschiedene Stromdichten so regeln, dass stets die für eine günstige Weiterverarbeitung des Saftes richtige Alkalität vorhanden ist. Reichert sich das Alkalimetall im Kathodenmetall zu sehr an, so ist letzteres mit Wasser zu waschen. — Da durch Verwendung flüssiger Metallelektroden eine wagrechte Apparatanordnung erforderlich ist und daher eine möglichst hohe Stromdichte erzielt werden muss, um nicht zu einer in der Flächenausdehnung zu umfangreichen Apparatur zu gelangen, ist es von Vortheil, die Oberfläche der Kathode durch einen dieselbe schneidenden, in das Kathodenmetall eintauchenden Rührer mit geradliniger oder kreisförmiger Bewegung (Fig. 42 u. 43) stets blank von den von der Anode abfallenden Schlammtheilen zu erhalten. Diese Anordnung, sowie der Umstand, dass die aus dem flüssigen Metall bestehende Kathode naturgemäss unter der Anode angebracht werden muss, bedingt ferner eine Form der Anode, welche bei Zulässigkeit hoher Stromdichte den an der Anode und Kathode entweichenden Gasen leicht Durchgang gestattet.

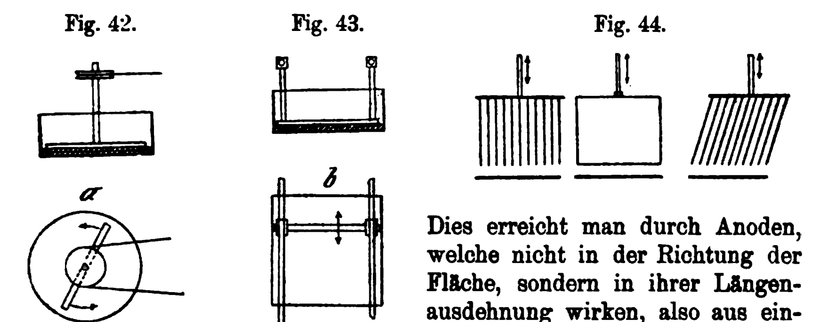


Fig. 42. Fig. 43. Fig. 44.

Dies erreicht man durch Anoden, welche nicht in der Richtung der Fläche, sondern in ihrer Längenausdehnung wirken, also aus einzelnen, zur Kathodenfläche senkrecht oder schief gestellten Blechen oder Stäben hergestellt sind (Fig. 44). Da die grösste Stromdichte an den Kanten bez. Stabenden herrscht,

wird der Anodenschlamm leicht abgestossen, was auch durch Bewegung der Anoden innerhalb eines kleinen Spielraumes befördert werden kann. Saftanalysen haben ergeben, dass die Reinigung der Säfte durch Elektrolyse im Anfang sehr rasch steigt und in kurzer Zeit Erhöhungen der Reinigungsquotienten um 6 bis 7 Proc. erreicht werden. Der Alkaligehalt nimmt allmählich zu, bis er bei einem Maximum stehen bleibt, welches bei Weitem nicht dem ganzen in der betreffenden Saftmenge enthaltenen Alkaligehalt entspricht. In demselben Augenblick sinkt der Reinheitscoëfficient beinahe um den ganzen bereits erzielten Erfolg und geht dann die weitere Reinigung nur sehr langsam und mit grossem Kraftverbrauch vor sich. Es geht also ein Theil der Verunreinigungen bei zu grossem Alkaligehalt wieder in Lösung. Dieser Uebelstand kann dadurch verhindert werden, dass man die Säfte bei Erreichung dieses Alkalitätsmaximums filtrirt und dann erst weiter elektrolysirt, wodurch dann leicht eine weitere Reinigung erzielt wird. Denselben Zweck erreicht man, wenn man die Säfte während der Elektrolyse ununterbrochen theilweise neutralisirt, wodurch ebenfalls Reinheitscoëfficienten bis zu 99 erreicht werden können. Zur Neutralisation kann man natürlich jede Säure nehmen, mit Hinsicht auf den vorliegenden Zweck eignen sich jedoch am besten wenig dissocirte, also schwach oder nicht invertirende Säuren, welche womöglich mit dem Anodenmetall unlösliche Verbindungen geben. — Als Anodenmetall kann jedes lösliche Metall verwendet werden, doch hat in den meisten Fällen das Eisen gegenüber solchen Metallen, welche Alkaliverbindungen geben, also Zink, Blei, Aluminium u. s. w. den Vorzug. Das Verfahren ist sowohl für Rohsäfte, als für Melassen und sonstige Zuckerlösungen anwendbar.

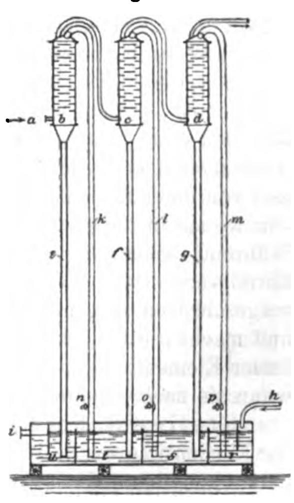
Entfärben von Zuckersaft. Nach Ranson's Sugar Process (D. R. P. Nr. 109 354) wird zunächst eine Zinnpaste bereitet, welche thunlichst frei von fremden Beimengungen ist, insbesondere aber keine Spur von Oxyd aufweist. Die Bereitung der Paste geschieht am zweckmässigsten auf elektrolytischem Wege. Als Elektrolyt dient hierbei eine Lösung von Aetzkali, welcher Weinsteinsäure und Zinnchlorür zugesetzt ist. Die Anoden bestehen aus Zinn. Der Process geht am vortheilhaftesten bei einer Temperatur von 90° vor sich. Das Zinn schlägt sich dann sehr leicht nieder, und zwar in Form eines Pulvers von mikroskopischer Feinheit. Dieses wird mit möglichst weichem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt. Aus diesem Zinnpulver wird die Paste durch Zusatz von 20 Th. Wasser auf 100 Th. Zinn zubereitet. Sie ist in einem luftdicht verschlossenen Gefäss unter Wasser aufzubewahren, um jede Oxydbildung zu verhüten. Nachdem in den Saft schweflige Säure in einer geeigneten Menge eingeführt worden ist, wird die Zinnpaste zugesetzt. Es bilden sich hydroschweflige Säure und Zinnsulfit. Letztere löst sich leicht im Saft und zersetzt sich in schweflige Säure und Zinnoxyd; es bildet sich auch Zinnsulfür. Die Zersetzung wird durch Wärmezufuhr beschleunigt. Zinnoxyd und Zinnsulfür wirken hierbei im Entstehungszustande auf die

färbenden Bestandtheile des Saftes und gehen rasch mit ihnen unlösbare Verbindungen ein, welche leicht ausgeschieden werden können. Zum Theil wirken Zinnoxyd und Zinnsulfür auch rein mechanisch, indem sie beim Ausfällen jene Stoffe mit niederreissen.

Das Verfahren zum Reinigen von Diffusionssaft von M. Dabrowski und Kaczmarkiewicz (D. R. P. Nr. 111 867) besteht wesentlich darin, dass dem Diffusionssaft natürlicher kohlensaurer Kalk in Pulverform neben Aetzkalk in Form von Kalkmilch zugesetzt wird. Der pulverförmige kohlensaure Kalk lässt sich aus Kalkstein, Kreide oder reinem Mergel herstellen. Dem Diffusionssaft setzt man unter fortwährendem Rühren etwa 1 Proc. oder mehr pulverförmigen kohlensauren Kalk sowie Kalkmilch zu, bis der Saft eine Alkalität von 0,07 besitzt. Hierzu genügt ein Zusatz von 0,10 bis 0,25 Proc. Aetzkalk. Der Saft wird alsdann auf 80° erhitzt, wobei der sich bildende Niederschlag oder Satz sich leicht abscheidet, ohne dass die Masse ins Schäumen geräth. Der Satz wird dann in Filterpressen gebracht, gepresst und der sich ergebende Saft in bekannter Weise einer oder zwei Saturationen unterworfen, wobei er nur einen Zusatz von ungefähr 1 Proc. Aetzkalk benöthigt. Der erhaltene Saft soll reiner und farbloser sein als sonst nach der ersten Saturation.

Sättigen von gekalktem Zuckersaft mit Kohlensäure. Nach A. Waché und E. Locoge (D. R. P. Nr. 112 703) dringt die aus einem Kalkofen oder aus einer anderen Quelle stammende Kohlensäure durch die Oeffnung *a* (Fig. 45) in den unteren Theil des Sammelraumes oder Carbonisators *b* ein, welchen sie von unten bis oben durchströmt, um sich in den unteren Theil des nächsten Carbonisators *c* zu begeben, welchen sie ebenso durchströmt, wie den letzten Carbonisator *d*, um schliesslich durch Rohr *q* zu der Vacuumpumpe zu gelangen, welche den Ueberschuss von nicht absorbirtem oder nicht absorbirbarem Gas absaugt. Das untere Becken ist mit dem mit Kalk versetzten Zuckersaft gefüllt, in welchen die absteigenden Rohre *efg* eintauchen. Die Zuführung des mit Kalk versetzten Zuckersaftes geschieht regelmässig von *h* und *i* aus. Die Circulation der mit Kalk versetzten Zuckersäfte im entgegengesetzten Sinne zu dem Umlaufe der Kohlensäure wird in den Emulsionsrohren *klm* bewirkt, welche in den Saft eintauchen, der in dem unteren Becken enthalten ist, welches mit dem oberen Theile der entsprechenden Carbonisatoren *bcd* verbunden ist. Jedes dieser Rohre *klm* ist mit einem Lufthahn *nop* für die Emulsion versehen. Diese

Fig. 45.

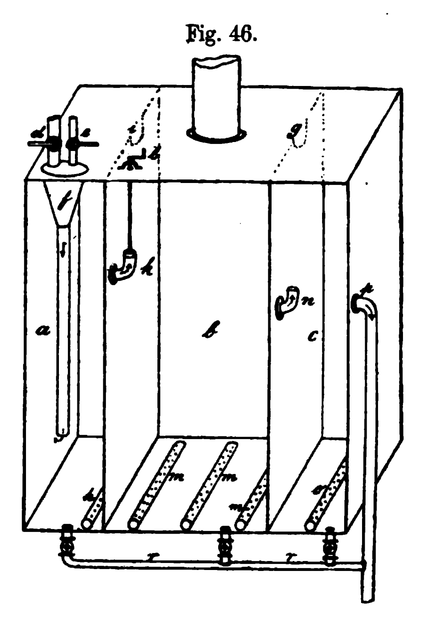


Hähne sind an dem unteren Theile jedes Rohres, und zwar ein wenig oberhalb des Flüssigkeitsniveaus im unteren Becken angeordnet. Wenn die Hähne *nop* geöffnet werden, so tritt unter der Wirkung der in *q* hervorgebrachten Luftleere stürmisch Luft in die aufsteigenden Rohre, emulgirt sich dort mit dem Saft und reisst ihn mit sich. Der Zuckersaft, welcher durch Rohr *h* in die Abtheilung *r* gelangt, wird in das Rohr *m* eingesaugt, um dann durch *d* und *g* in die Abtheilung *s* zurückzufallen; von hier aus steigt er wieder in *l* auf, fliesst durch *c* und *f* in *t* herab, steigt von hier aus in *k* auf und fällt durch *b* und *e* in *u* herab, um schliesslich durch die Oeffnung *i* zum Decantiren (Abgiessen) oder Filtriren abgeführt zu werden. Die Absorption der Kohlensäure von der im Gegenstrom circulirenden Flüssigkeit (Zuckersaft) geht in vorliegendem Apparat ganz systematisch vor sich, indem das an Kohlensäure weniger reiche Gas, bevor es austritt, mit dem an Kalk reicheren Safte zusammentrifft. Man sichert so die Absorption der letzten Molecüle der Kohlensäure, welche sonst sehr schwer zurückzuhalten sind. Die Höhe der Carbonisatoren *bcd* über dem freien Flüssigkeitsspiegel des unteren Beckens muss natürlich im richtigen Verhältniss zur Flüssigkeitsdichte und dem Grade des zu erreichenden Vacuums stehen, und zwar dergestalt, dass die der Flüssigkeit entsprechende barometrische Höhe niedriger als die Höhe der Rohre *efg* über der betrachteten Oberfläche ist. Die Absorptionsbehälter bez. Carbonisatoren *bcd* sind mit Hindernissen, Scheidewänden oder irgend welchen Einrichtungen versehen, welche den Zweck haben, die Berührungsstellen des Gases und der Flüssigkeit zu vervielfältigen und eine möglichst vollkommene Absorption hervorzubringen. — Der Betrieb des oben beschriebenen Apparates kann, je nach Wunsch ein ununterbrochener oder periodischer sein. Wenn z. B. nach Art der Flüssigkeit bei *i* die Carbonisation nicht weit genug ausgedehnt ist, genügt es, den Zufluss in *h* anzuhalten und die Flüssigkeit während einer gewissen Zeit aus dem Becken in die Absorptionsbehälter wiederholt überfliessen zu lassen. Bei dieser Bewegung geht die Flüssigkeit von einer Abtheilung zum Boden der links benachbarten Abtheilung, von wo sie in die erste Abtheilung, aus welcher sie herkam, zurücktritt. Während dieser Zeit wird natürlich der Auslauf bei *i* durch ein geeignetes Mittel versperrt. Wenn man glaubt, dass das Carbonisiren genügend vorgeschritten sei, nimmt man die Flüssigkeitszufuhr bei *h* wieder auf und macht die Circulation wieder zu einer ununterbrochenen. Anstatt dreier Elemente kann man eine beliebige Anzahl derselben anwenden, wenn sie nach einander in derselben Weise angeordnet werden.

Stetige Scheidung und Saturation von Zuckersaft. Die Einrichtung von J. Wolff (D. R. P. Nr. 110 229) besteht im Wesentlichen aus einem Gefäss mit drei Abtheilungen *a*, *b* und *c* (Fig 46). Von diesen dient die erste als Mischgefäss für Kalkmilch und Saft, die zweite als Saturationsgefäss und die dritte als Sammelgefäss für den saturirten Saft. Bei Beginn der Arbeit lässt man aus den Hähnen *d* und *e* Saft und Kalkmilch zunächst in unbestimmtem Mengenverhältniss zusammen

durch den Trichter *f* in die Mischkammer *a* einlaufen. Gleichzeitig führt man durch eine ganz kleine Brause *h* so viel Saturationsgas in den gekalkten Saft ein, dass dieser beständig durcheinander gemischt wird. Dann und wann nimmt man eine Probe aus dem Mischkasten, bestimmt (durch Titration) den Kalkgehalt und regelt nach dem Ergebniss dieser Untersuchungen durch Hahnstellung den Zufluss von Saft und Kalkmilch so, dass der Saft im Mischkasten stets die gewünschte Alkalität zeigt. Die Ansammlung des gekalkten Saftes im Mischkasten *a* dient weniger zur längeren Einwirkung des Kalkes auf den Saft vor der Saturation, als vielmehr zur Ausgleichung von zeitweiligen Unregelmässigkeiten in der Kalk- oder Saftzuführung. Wie leicht einzusehen ist, wird dieser Zweck um so sicherer erreicht, und ist das Probenehmen um so seltener nöthig, je grösser der Inhalt des Mischkastens im Verhältniss zur Saftmenge ist, welche verarbeitet werden soll. Für eine tägliche Verarbeitung von 7000 hk Rüben hat sich ein Mischkasten von 4 cbm Inhalt als genügend erwiesen. Der Schaum, welcher sich im Mischkasten bildet, wird mit den Resten des eingeführten Saturationsgases durch die oben angebrachte Oeffnung *i* in die Saturationskammer übergeführt. — Die Brause *h* kann selbstverständlich durch jede andere Rührvorrichtung ersetzt werden. — Hat sich die erste Kammer *a* ungefähr gefüllt, so lässt man den gekalkten Saft durch Oeffnen des Stutzens *k* in die zweite Kammer *b* übertreten und fängt hier gleich an zu saturiren, indem man durch sehr feine Brausen *m* Saturationsgas einleitet. Dabei regelt man durch Drehen der Kurbel *l* den Zufluss des gekalkten Saftes so, dass das Saturationsgefäss stets fertig oder halbfertig saturirten Saft enthält. Zu diesem Zwecke wird von Zeit zu Zeit Probe genommen. Mittlerweile steigt nun der Saft im Saturationsgefäss und tritt schliesslich durch den Ueberlaufstutzen *n* in den Sammelbehälter *c* über. Hier wird er mit Hilfe der Brause *o*, welche jedoch in erster Linie als Rührvorrichtung dienen soll, nöthigenfalls weiter und fertig saturirt. Sollte einmal eine aus dem Sammelraume genommene Probe zu starke Saturation zeigen, so lässt man unsaturirten Saft aus der Kammer *a* durch eine (in der Zeichnung weggelassene) Rohrleitung in die Kammer *c* übertreten. Sobald der

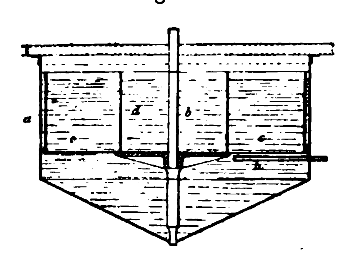
Fig. 46.



saturirte Saft die Ausflussöffnung *p* erreicht hat, ist der regelrechte Betriebszustand hergestellt. Der gekalkte Saft durchfliesst dann ohne Unterbrechung nach einander die Kammern *a*, *b* und *c* und wird auf diesem Wege hauptsächlich in der Kammer *b* saturirt. Man hat jetzt weiter nichts zu thun, als dann und wann Probe zu nehmen und nach Bedarf das Scheiden und Saturiren in der oben angegebenen Weise zu regeln. Bei Schluss der Arbeit wird der Saft, der sich dann in der Kammer *a* befindet, in dieser fertig saturirt, und alle drei Kammern werden durch die Rohrleitung *r* entleert.

Trockenscheidung von Zuckersaft. Nach Röhrig & König (D. R. P. Nr. 110 192) steht in dem Behälter *a* (Fig. 47) des Trockenscheidungsapparates eine senkrechte Welle *b*, welche an ihrem unteren Ende Rührschaufeln trägt (nicht gezeichnet), um den von unten eingeführten Rohsaft in lebhaftere Bewegung zu bringen. Oberhalb ist an der Welle *b* der ringförmig gestaltete Siebteller *c* befestigt, welcher an seinem inneren und äusseren Umfange je einen cylindrischen Siebmantel *d* bez. *e* trägt, so dass durch diese drei Siebkörper ein ringförmiger Behälter gebildet wird, in welchen man den gebrannten Kalk einschüttet. An dem feststehenden Behälter *a* ist mittels geeigneter Arme *f* ein Vertheiler *g* so befestigt, dass er in der erforderlichen Höhe über dem Siebteller steht. Dieser feste Vertheiler wird durch eine in der Bewegungsrichtung des Siebtellers ansteigende Platte gebildet, welche vorn derart zugeschärft und ausserdem auch in der wagrechten Ebene derart schräg gestellt ist, dass sie die Kalkschicht so leicht durchdringt, dass ein Verschmieren des Siebtellers durch den Vertheiler nicht hervorgerufen wird. Unter dem Siebteller sitzt ein Dampfrohr *h*, welches an seinem Ende geschlossen, nach oben aber mit einer Reihe von Löchern versehen ist, durch welche der eingelassene Dampf austritt. Der ausströmende Dampf dringt durch die Sieblöcher hindurch und macht diese frei.

Fig. 47.



Verfahren zum Fortschaffen des Scheideschlamms von H. Bosse (D. R. P. Nr. 113 787) ist dadurch gekennzeichnet, dass der bis zu der gebräuchlichen Trockenheit gepresste Schlammkuchen entweder ohne jeden Zusatz von Wasser oder unter Zusatz von nur wenig Wasser zu einem steifen Teig geknetet oder gerührt und dann, event. mit Hilfe einer Füllmassepumpe, mittels Rohrleitung nach der Ablagerungsstelle hin gesaugt oder gedrückt wird.

Reinigung des Diffusionssaftes durch Separation. L. Szyfer (D. Zucker. 1900, 929) will den Zucker als dreibasisches Kalksaccharat fällen. Der Vorschlag wird als undurchführbar bezeichnet (das. S. 1167).

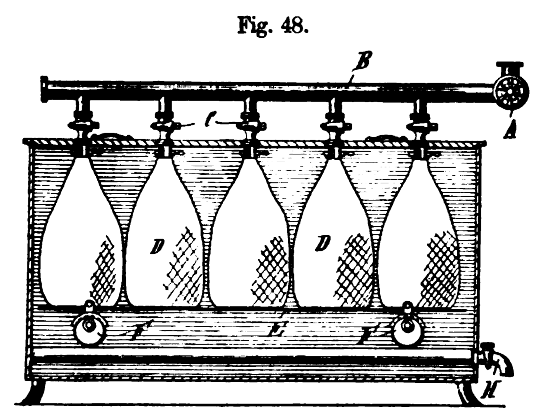
Ozon in der Zuckerfabrikation. Nach W. Herzog (D. Zucker. 1900, 1197) bedarf die Einwirkung des Ozons auf Saccharose in reinen Lösungen und in Rüben- sowie Fabrikationssäften noch eines sehr eingehenden Studiums, ehe seine Ungefährlichkeit in Bezug auf Zuckerzerstörung erwiesen ist. Der wesentlichste Einfluss des Ozons auf Rübensäfte scheint die Zerstörung des Rübengeruches und -geschmackes zu sein. Eine Erhöhung des Reinheitsquotienten und eine intensivere Entfärbung durch Ozon allein ist nirgends nachgewiesen worden; es ist ferner fraglich, ob eine nach der Ozonisirung erfolgende SO_2- und Barytbehandlung nicht allein denselben Reinigungseffect erzielt, als in Verbindung mit der vorhergehenden Ozonisation.

Zur Erzielung eines aschenarmen Rohzuckers arbeitet Berkefeld (Z. Zucker. 1900, 374) folgendermaassen: I. Saturation etwa 2,25 Proc. Kalk, Endalkalität 0,10; II. Saturation etwa 0,01 Proc. Kalk, Endalkalität 0,03. Die Alkalität ist stets auf CaO berechnet. In der folgenden Saturation des Dünnsaftes schwefelt man zuerst ohne Kalkzusatz bis fast zur Neutralität, setzt dann etwa 0,02 Proc. Kalk in Form von 21° Bé. starker Milch hinzu und saturirt darauf mit Kohlensäure wieder bis fast zur Neutralität. In der Dicksaftsaturation setzt man sofort beim Eintritt etwa 0,02 Proc. Kalk zum Saft, saturirt dann kurze Zeit mit Kohlensäure, um etwas kohlensauren Kalk behufs besserer Filtration zu erhalten, und schwefelt dann wieder bis fast zur Neutralität, so dass der Dicksaft nur mit einer geringen Spur von Alkalität, etwa 48 bis 50° Brix schwer, ins Vacuum gelangt. Als Indicator benutzt man bei der Titration Phenolphtaleïn und Rosolsäure als Control-Indicator. Auf diese Weise behandelt, wird auch der Saft von qualitativ geringeren Rüben bezüglich der Polarisation und des Aschengehaltes des ersten und zweiten Productes günstig beeinflusst. — Nach Drenckmann (das. S. 657) ist das Hauptmoment für die Herstellung salzgünstiger Zucker reifes Rübenmaterial, jedenfalls aber eine dem vorliegenden Rübenmaterial angepasste Diffusion. In der Scheidung kann durch Aufkochen eine Unterstützung für die Aschengünstigkeit der Fabrikate erbracht werden. Die Schwefelung hat die Aufgabe, möglichste Neutralität der Säfte herzustellen und bis zum Dicksaft zu behaupten. Die so behandelten, leicht verkochbaren Säfte liefern dann Füllmassen, deren Syrupe vermöge des verringerten Adhäsionsvermögens möglichst schlank und ungetheilt vom Zuckerkorn abgeschleudert werden können.

Die Vorrichtung zum Filtriren von Zuckersaft durch Säcke von E. Hansen und A. Sengewein (D. R. P. Nr. 115 332) besteht aus 10 Filtrirelementen, die in einem eisernen Kasten, dessen Deckel und Seitenwände zu öffnen sind, untergebracht sind. Eine über dem Kasten geführte, doppelte Rohrleitung B (Fig. 48 S. 310) sendet Zweigrohre mit Hähnen C durch den Kastendeckel. An kurzen Rohrstutzen unterhalb der Ventile, im Innern des Kastens, werden die aus Filtertuch bestehenden Filtersäcke D durch Sackklammern hängend befestigt.

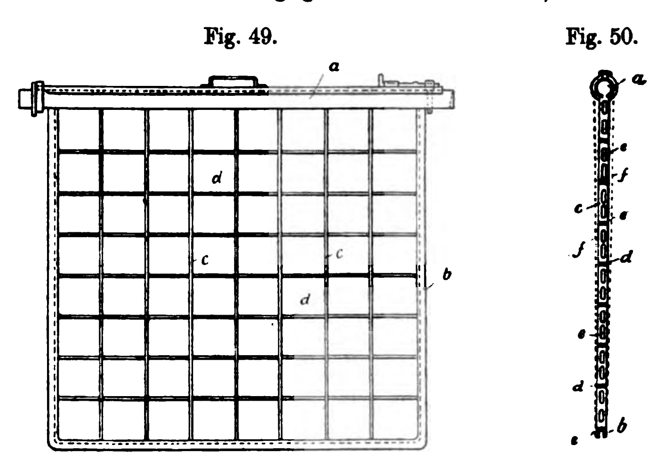
Sie liegen mit ihrem Boden leicht auf einer in beliebiger Höhe über dem Kastenboden gelagerten Siebplatte *E* auf, die durch Excenter *F*, die ihre Bewegung von einer gemeinsamen Welle erhalten, in eine auf- und absteigende Rüttelbewegung versetzt wird. — Der von der Hauptrohrleitung gelieferte Zuckersaft, dessen Zufluss durch Ventile *A* geregelt werden kann, fliesst durch die Doppelleitung *B* und die Hähne *C* in die Säcke *D*, durch deren Wandungen er hindurchdringt. Dieses Filtriren wird durch das mittels der beweglichen Siebplatte *E* bewirkte Rütteln der Filtersäcke ausserordentlich beschleunigt. Der filtrirte Saft fliesst durch die Siebplatte *E* auf den Boden des Kastens und kann durch Hähne *H* abgezogen werden.

Fig. 48.



Filter für Zuckersäfte. Nach M. Valtera (D. R. P. Nr. 114 737) besteht das an dem Abflussrohr *a* (Fig. 49 u. 50) befestigte Filterblatt aus einem U-förmig gestalteten Rahmen *b*, welcher durch

Fig. 49. Fig. 50.



Längs- und Querschienen *c* bez. *d* in einzelne Felder (von 7 bis 8 qcm Grösse) getheilt ist. Sowohl die Längs- als auch die Querschienen sind aus Flacheisen hergestellt und mit Durchbrechungen *e* versehen. Der äussere Rahmen *b* ist ebenso durchbrochen. Ueber dieses Filterblatt

wird wie gewöhnlich ein Filtertuch *f* gezogen und in bekannter Weise an dem Ausflussrohr *a* befestigt. Diese Ausführungsform des Filterblattes ermöglicht, dass auch bei hohem Drucke der Saft frei abfliessen kann. Sollte nämlich der Druck so hoch werden, dass die Filtertücher *f* in der Mitte jedes Feldes von beiden Seiten her einander berühren, so bleibt längs der Stäbe *c* und *d* noch so viel freier Raum übrig, dass der Saft trotzdem ungehindert durch die Durchbrechungen *e* nach dem Abflussrohr *a* gelangen kann, also ein Stocken der Filtration auch bei höchstem Druck ausgeschlossen ist.

Die mechanische Filtration der Zuckersäfte über Holzwolle hat sich nach W. Humann (Z. Zucker. 1901, 666) bewährt. Die Holzwolle wird in Stäbchen von 10 bis 15 mm Länge zerschnitten in die Filter eingepackt. Um das Filter gebrauchsfertig zu machen, wird über den unteren Siebboden ein Stramintuch gelegt (wie bei den Knochenkohlenfiltern), hierüber eine Lage Holzstäbchen geschüttet, diese festgetreten, dann die nächste Lage und so fort bis die Stäbchen über den oberen Auflagering hervortreten. Durch Anfeuchten erzielt man eine festere Packung. Nun wird wieder ein Stramintuch aufgelegt, hierüber das obere Sieb, auf dieses der Belastungsring, der nun mit den seitlich sitzenden Stellschrauben niedergepresst wird. Nun folgt die Präparirung der Holzstäbchen, indem man die Holzstäbchen, nach vorherigem Anfeuchten mit reinem heissen Condenswasser, mittels stark verdünnter heisser Natronlauge (0,2) extrahirt. Man lässt diese Auslaugeflüssigkeit etwa 1 Stunde einwirken, dann wird die tief dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit abgelassen, mit reinem Condenswasser nachgespült, nochmals neue Auslaugeflüssigkeit etwa $^1/_2$ Stunde einwirken lassen und schliesslich reines Condenswasser so lange durchströmen lassen, bis dieses völlig wasserhell austritt. Alsdann lässt man das Wasser ablaufen und gut abtropfen. Das Filter ist nun gebrauchsfertig. Die Stäbchen halten nun, wenn sie aus mittelstarker Holzwolle aus gesundem Nadelholz hergestellt sind, mindestens 6 Wochen.

Filtrationsversuche. F. Stolle (Z. Zucker. 1901, 872) untersuchte das Verhalten der Knochenkohle bei der Behandlung mit Wasser und Dampf von verschiedener Temperatur. Beim Behandeln mit 30° warmem Wasser werden erst die Sulfate, dann die Chloride ausgewaschen. Beim Erhitzen der Knochenkohle auf 100 bis 300° soll die Gegenwart von Kohlensäure schädlich sein.

Löslichkeit von Schwefelverbindungen in Zuckerlösungen. Nach F. Stolle (Z. Zucker. 1900, 321) drücken Zuckerlösungen die Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes in der Regel bedeutend herab und zwar nimmt dieselbe mit steigender Concentration und Temperatur ab. Zuckerlösungen begünstigen die Löslichkeit oder vielmehr die Zersetzung des Calciumsulfides mit der Zunahme der Concentration und Temperatur. Die Oxyde, Hydroxyde, Oxydoxydule des Eisens sind in Zuckerlösungen nur sehr wenig löslich. Von den Eisenverbindungen ist das Eisensulfid bei weitem am leichtesten löslich. Das Eisenoxyd

bildet mit Zuckerlösungen ein Saccharat. Kupfersulfid zeichnet sich durch eine leichte Löslichkeit in Zuckerlösungen aus.

Saturationsschlamm enthält nach K. Andrlik (Z. Böhmen 24, 645) 0,2 bis 1,2 Proc. Citronensäure.

Oxalsäure im Saturationsschlamm. Nach K. Andrlik (Z. Böhmen 25, 140) ist im Saturationsschlamm Oxalsäure in veränderlicher Menge enthalten und kann entweder nach Ansäuerung mit Salzsäure mittels Aether oder nach Ueberführung in lösliches Natron- oder Kalisalz extrahirt werden. Die Menge der Oxalsäure, im Schlamm von der I. Saturation, bewegt sich in den Grenzen von 1,07 bis 2,56 Proc. und betrug durchschnittlich 1,98 Proc. der Schlammtrockensubstanz. Durchschnittlich befindet sich in dem Schlamm dieselbe Menge Oxalsäure, welche im Diffusionssafte enthalten gewesen war, ein Beweis, dass sie durch die Saturation vollständig beseitigt wird. In einigen Fällen wurde in dem Schlamm eine grössere Menge Oxalsäure gefunden, als im Diffusionssafte war, und man darf die Vermuthung aussprechen, dass durch die Einwirkung des Kalkes in der Wärme aus gewissen Bestandtheilen des Diffusionssaftes Oxalsäure gebildet wird und in den Schlamm übergeht. Die Menge der Oxalsäure in dem Saturationsschlamm geht bei längerer Lagerung desselben zurück.

Löslichkeit von Calciumoxalat in Zuckerlösungen. Nach Bresler (D. Zucker. 1901, 439) lösten 100 cc einer Zuckerlösung von 25,85 Proc. Zuckergehalt bei einer Temperatur von 75° und einem Kalkgehalte von

2,993 Proc. CaO	0,0537 g $C_2O_4Ca + aq$
2,312 „ „	0,0448 „
1,790 „ „	0,0270 „
1,156 „ „	0,0171 „
0,773 „ „	0,0013 „

100 cc Zuckerlösung von verschiedenem Zuckergehalt und einem gleichbleibenden Gehalte von 2 Proc. CaO lösten bei derselben Temperatur

bei 14,2 Proc. Zucker	0,0284 g $CaO_4C_2 + aq$
21,3 „ „	0,0620 „
28,4 „ „	0,0512 „
35,5 „ „	0,0346 „
42,6 „ „	0,0254 „
49,7 „ „	0,0166 „

Calciumoxalat ist also in heissen Zuckerlösungen etwas mehr löslich wie in kalten.

Analyse einer Schaumabsonderung von der Saturation[1]):

1) Dem Berichte über die Thätigkeit der chem.-techn. Versuchsstation in Wien (Strohmer) entnommen.

Wasser	66,87 Proc.
Kieselsäure und Sand	0,12
Bituminöse Stoffe	0,71
Eisenoxyd und Thonerde	0.94
Kohlensaures Kali	0,26
Kohlensaures Natron	1,13
Kohlensaure Magnesia	0,64
Kohlensaurer Kalk	17,34
Schwefelsaurer Kalk	0,12
Phosphorsaurer Kalk	1,41
Kalk an organische Säuren gebunden .	0,65
Aetzkalk	1,36
Chlor	0,03
Zucker	6,80
Invertzucker	0,00
Fett (Aetherextract)	0,09
Nicht näher bestimmte organische Stoffe	1,53 *)

*) darin 0,16 Proc. Gesammtstickstoff,
0,09 „ Eiweissstickstoff.

Schlamm von der I. Saturation:

Wasser	52,65 Proc.
Kieselsäure und Sand	0,73
Bituminöse Stoffe	1,95
Eisenoxyd und Thonerde	0,66
Kohlensaures Kali	0,33
Kohlensaures Natron	1,36
Kohlensaure Magnesia	5,49
Kohlensaurer Kalk	19,15
Schwefelsaurer Kalk	0,24
Dreibasisch phosphorsaurer Kalk . .	2,26
Kalk an organische Säuren gebunden .	0,28
Aetzkalk	4,58
Chlor	0,05
Zucker	0,55
Fett (Aetherextract)	0,13
Nicht näher bestimmte organische Stoffe	9,59 *)

*) darin 0,24 Proc. Gesammtstickstoff,
0,16 „ Eiweissstickstoff.

Löslichkeit des Kalkes in Zuckerlösungen. Nach J. Weisberg (Bull. chim. 1900, 741) ist unter gleichen Bedingungen das Calciumoxyd am leichtesten löslich, dann kommt das Hydrat und an letzter Stelle Kalkmilch, bei welcher die Löslichkeit die relativ schlechteste ist. Die Löslichkeit des Calciumoxydes in Zuckerlösungen von mittlerer Concentration beträgt ungefähr 28 Th. auf 100 Th. des in der Lösung enthaltenen Zuckers; es ist dies aber noch nicht die äusserste Grenze, da auch die Zahlen 28,5, 29,0, 29,5 und sogar 30,5 auf 100 Th. Zucker erhalten wurden, und zwar in Lösungen von einer Concentration von 8 bis 17 Proc. Zucker, wobei gepulverter, gebrannter Marmor und gepulverter, aus reinem Kalkstein erzeugter Aetzkalk verwendet wurden. Jene Lösungen, welche 28,5 bis 30 Th. Aetzkalk bei 16° enthielten,

haben sich jedoch bei etwas niederer Temperatur wieder getrübt, und waren also nicht beständig.

Den Stickstoff der Rübensäfte im Laufe ihrer Verarbeitung bestimmte P. Wendeler (D. Zucker. 1901, 729):

	Auf 100 Th. Zucker berechnet							
	Proc. Ges.-N	Proc. Albumin-N	Proc. Propepton-N	Proc. Pepton-N	Proc. Ges.-Proteïn-N	Proc. Ammoniak-N	Proc. restlicher N	scheinbarer Reinheits-Quot.
Diffusionssaft	0,789	0,072	0,029	0,044	0,145	0,013	0,631	89,2
Dünnsaft v. d. Scheidesaturation	0,595	0,043	0,006	0,013	0,062	0,003	0,530	91,8
Dünnsaft v. d. II. Saturation	0,593	0,040	0,007	0,013	0,060	0,006	0,527	92,3
Dünnsaft nach der Spodium-Filtration	0,566	0,027	0,009	0,016	0,052	0,007	0,507	92,6
Dicksaft vor der Spodium-Filtration	0,441	0,007	0,011	0,023	0,041	0,002	0,398	93,6
Dicksaft nach der Spodium-Filtration	0,394	0,006	0,005	0,024	0,035	0,002	0,357	93,9
Gesammtabnahme	0,395	0,066	0,024	0,020	0,110	0,011	0,274	—
Gesammtabnahme auf 100 Th. der im Diffusionssaft enthaltenen bez. Substanz berechnet	49,9	91,7	—	—	75,8	84,6	43,4	—

Von dem im Diffusionssaft vorhanden gewesenen Albumin wurden durch die Scheidesaturation 40,2 Proc. entfernt, während zugleich 77 Proc. Propepton und 70,6 Proc. Pepton verschwanden (auf 100 Proc. ursprünglich vorhandenes Propepton und Pepton berechnet). In Summa gingen die Proteïnstoffe von 0,906 Proc. auf 0,388 Proc. herunter, d. h. von 100 Proc. auf 42,8 Proc. Dabei ist Propepton stärker zurückgegangen als Pepton, weil das erstere in letzteres verwandelt wurde. Die Spodiumfilter nahmen nur wenig Proteïn, auch nur wenig von den anderen Stickstoff-Verbindungen auf. Dabei vermehrten sich Propepton und Pepton trotz Absorption dadurch, dass sich Eiweiss in diese Körper verwandelte. Während der Verdampfung verschwand Eiweiss-Stickstoff bis auf 0,007 Proc., dagegen vermehrten sich Propepton und Pepton, so dass der Gesammt-Proteïn-Stickstoff nur um 0,011 Proc. niedriger war. Stärker wurden die restlichen Stickstoffkörper (Asparagin u. dgl.) zersetzt. Die Wirkung der Dicksaftfiltration über Knochenkohle war in Bezug auf die Stickstoffverbindungen eine nur geringe.

Die bakteriologische Untersuchung der Producte des normalen Zuckerfabrikbetriebs von O. Laxa (Z. Böhmen 24, 424) ergab:

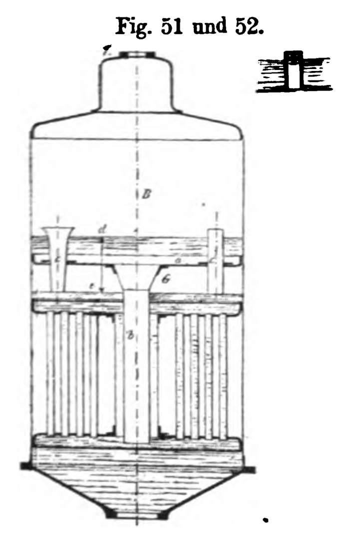
1 cc bez. 1 g enthielt	Keime	Keime von Clostridium
Diffusionssaft	Bei einer Verdünnung 1 cc auf das Volum 150 cc mittels steril. Wassers sind aus 1 cc dieser verdünnten Lösung unzählige Keime hervorgewachsen	nicht bestimmt
Dünnsaft nach I. Saturation .	steril	steril
Dünnsaft nach II. Saturation .	„	„
Dünnsaft nach III. Saturation .	„	„
Saft aus I. Verdampfapparat .	„	„
Saft aus II. Verdampfapparat .	„	„
Saft aus III. Verdampfapparat .	„	„
Saft aus I. mechan. Filter .	„	„
Saft aus II. mechan. Filter .	unzählige	nicht bestimmt
Dicksaft aus dem Reservoir .	75	75
Probe aus dem Vacuum . . .	210	52
Füllmasse	206	137
I. Product	unzählige	306
Grüner Syrup	548	479
Eingekochter Syrup	1992	664
II. Product	3383	821
II. Ausgeschleuderter Syrup .	unzählige	909
II. Eingekochter Syrup . . .	„	1167

Zuckergewinnung. Vorrichtung zur Regelung der Dampf-Einströmung an Verdampfapparaten von F. Schoof (D. R. P. Nr. 108 449) wird dadurch gekennzeichnet, dass eine von dem Gehäuse des Hauptventils durch einen Kolben getrennte Dampfkammer, welche einerseits mit dem Zuleitungsrohr für den Heizdampf, andererseits mit dem Verdampfapparat in Verbindung steht, durch ein Nebenventil von dem Verdampfapparat dann abgeschlossen wird, wenn der Druck im Verdampfapparat die der Schliessbewegung des Nebenventiles entgegengerichtete Spannung einer Schraubenfeder überwindet.

Zur Verhütung des Schäumens beim Eindampfen wird nach P. Neubäcker (D. R. P. Nr. 110 972) die Flüssigkeit unter einem Drucke verdampft, der etwas höher ist als der, unter dem der Dampf dem Apparate entnommen wird. Der Dampfraum des Verdampfapparates, dessen Construction im übrigen gleichgültig ist, ist zu diesem Zwecke durch einen Zwischenboden *a* (Fig. 51 u. 52 S. 316) in zwei Theile *A* und *B* getheilt. Ein weites Einhängerohr *b* ragt von diesem Zwischenboden in den Flüssigkeitsraum *A* des Verdampfapparates und verbindet denselben mit dem Raume *B*. Ein oder je nach Grösse des Apparates mehrere Rohre *c* ragen durch den Zwischenboden nach beiden Seiten hindurch und verbinden die Räume *A* und *B*. Die letzteren Rohre können cylindrisch und besser nach oben erweitert ausgeführt werden, die oberen Mündungen können eventuell auch seitwärts ge-

richtet sein. Die ersten beim Eindampfen entstehenden Dämpfe werden durch den Boden *a* zurückgehalten und drücken, da sie nicht entweichen können, die zu verdampfende Flüssigkeit durch das Einhängerohr *b* zum Theil über den Boden *a*, und zwar so lange, bis der Flüssigkeitsspiegel in *A* bis an die in einer Ebene liegenden unteren Mündungen der Rohre *c* gesunken ist. Der im Dampfraume *A* befindliche Dampf steht dann unter einem um die Flüssigkeitssäule *de* höheren Druck als der im Dampfraume *B* befindliche. Die weiter gebildeten Dämpfe steigen dann in Form von Blasen aus dem Dampfraume *A* durch die Rohre *c* in den Dampfraum *B*. Die gebildeten Schaumblasen zerplatzen auf diesem Wege durch die Expansion des eingeschlossenen Dampfes, und der Flüssigkeitsspiegel zeigt nur noch Blasen in kaum nennenswerthem Maasse. Damit möglichst wenig Flüssigkeit mitgerissen wird, dürfen die Rohre *c* nicht zu eng sein. Der Ueberdruck in *A* richtet sich dann nach der Belastung des Ventilkegels.

Fig. 51 und 52.



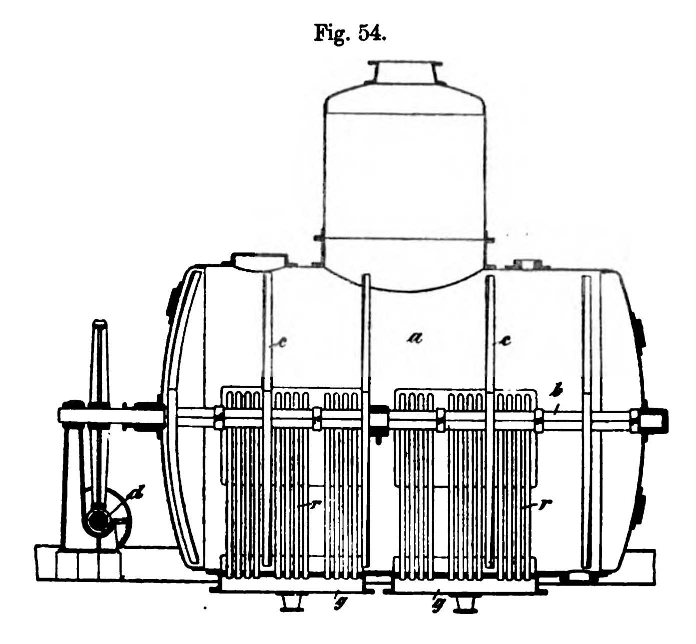
Eine Einrichtung an Vacuumkochgefässen zum Einführen der Nachziehsäfte während des Kochens von W. Greiner (D. R. P. Nr. 107 980) ist dadurch gekennzeichnet, dass ausser dem üblichen Anfüllrohr noch ein zweites, zum Einführen der Nachziehsäfte dienendes wesentlich engeres oder eine verengte Durchgangsstelle besitzendes Füllrohr angeordnet ist, zum Zweck, ein Nachziehen zu grosser Mengen Säfte durch Unvorsichtigkeit zu vermeiden. In Fig. 53 ist der Verschlussstutzen *a* des Kochgefässes *b*, an welchem der Schieber *c* des Abfüllloches sitzt, mit einer nach innen schräg abwärts sich erstreckenden Rippe *d* versehen, deren untere Kante nicht ganz bis auf den Schieber *c* reicht, sondern einen kleinen Zwischenraum von ungefähr 1 mm frei lässt. Auf diese Weise entsteht ein ringförmiger Schlitz *e*, durch den die Säfte, von dem engen Rohr *f* in den zwischen der Wand des Stutzens *a* und der Rippe *d* gebildeten Hohlraum *g* gelangend, in einem glocken- oder brauseartigen Strahl von unten her in das Gefäss bez. in die eingedickte Masse eingeführt werden.

Fig. 53.

Der Vacuumkochapparat der Metallwerke vorm. Aders (D. R. P. Nr. 109 492) besteht aus einem Walzenkessel *a* (Fig. 54 u. 55); die Achse desselben wird von einer mit Rührarmen *c* besetzten Rührwelle *b*

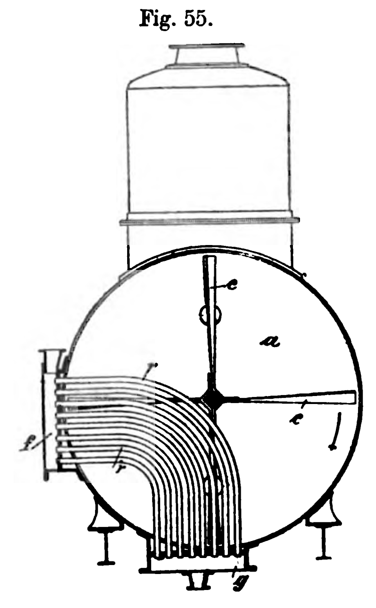
gebildet. Ein Schneckengetriebe *d* setzt das Rührwerk in langsame Umdrehung. Die Heizfläche besteht bei dem beispielsweise dargestellten

Fig. 54.



Apparat aus gebogenen kupfernen Röhren *r*, welche in die gusseisernen Böden zweier Kammern *g* und *f* eingewalzt sind. Die Röhren *r* sind so angeordnet, dass sie an einer Seite des Apparates liegen und etwa einen Quadranten der Querschnittfläche füllen. Dementsprechend ist auch die Kammer *f* für den Dampfeintritt und die Kammer *g* für den Austritt des Dampfwassers ausgebildet. Die Heizröhren *r* verlassen die obere Kammer *f* seitlich in horizontaler Richtung, bilden dann einen Bogen und münden vertical in die untere Kammer *g* ein. Etwa drei Viertel des ganzen Kesselinnern und darunter die eine volle Hälfte sind durch diese Anordnung vollständig von Heizröhren frei geblieben. Die Bewegung der schwer beweglichen

Fig. 55.



Füllmasse geschieht durch die starken Rührarme *c* nach dem Gegenstromprincip, so dass die Füllmasse von unten nach oben durch das Rohrsystem strömt, dabei gebildete Dampfblasen mit nach oben reisst und dort in dem Dampfraum abgibt. Die gleichmässig bewegte Füllmasse wird also von gleicher Consistenz und annähernd gleicher Temperatur sein.

Heizvorrichtung für Vacuumkochapparate von W. Lehrke (D. R. P. Nr. 113 294). Will man durch Eindampfen von Zuckersäften Zuckerkrystalle herstellen, und ist es wünschenswerth, dass solche Krystalle möglichst gross ausfallen, so darf man bekanntlich zunächst nur eine beschränkte Menge Zuckersaft in das Vacuum einlassen und durch Verdampfung zur Krystallisation bringen, so dass also zunächst verhältnissmässig wenig Krystalle entstehen. Bei weiterem Einziehen von Saft und bei sonst sachgemässer Handhabung erhält man dann als fertige Waare verhältnissmässig wenige und grosse Krystalle, weil die aus der ersten Füllung stammenden Krystalle sich auswachsen, ohne dass eine weitere Neubildung von Krystall-Individuen stattfindet. Um dieses mit der durch Pat. 50 603 bekannten Vorrichtung zu ermöglichen, werden die herausnehmbaren senkrechten Vertheilungs-, bez. Sammelkammern im senkrechten Sinne derart zertheilt, im wagrechten aber derart erweitert, dass jede von ihnen die Rohrkränze mehrerer unter einander liegender Schichten in sich vereinigt, und dass von jeder dieser Vertheilungs-, bez. Sammelkammern aus ein Zuströmungs-, bez. Abführungsrohr die Wand des Kochgefässes durchdringt.

Apparat zum Abdampfen von Zuckerlösungen. Nach L. Fuchs (Oesterr. Pat. 1899 Nr. 1367) ist der Vacuumkocher *a* (Fig. 56 u. 57) mit 3 ausserhalb desselben befindlichen Circulatoren *d* verbunden, deren beide Enden in den Kocher *a* münden und in welche je eine heizbare Transportschnecke *g* oder eine ähnliche Vorrichtung eingesetzt ist. Die Masse gelangt aus dem unteren Theile des Vacuumkochers *a* in die Circulationsrohre *d*, wird in diesen durch die in geeigneter Weise angetriebenen Transportschneckenrohre *g* nach oben gefördert und hierbei nachgewärmt, worauf sie durch die oberen Verbindungsstutzen der Rohre *d* wieder in den Kocher zurücktritt. In diesem kühlt die etwas überwärmte gemaischte Masse ab, krystallisirt nach und fällt, da sie kälter ist, herab, um neuerdings den beschriebenen Weg durchzumachen.

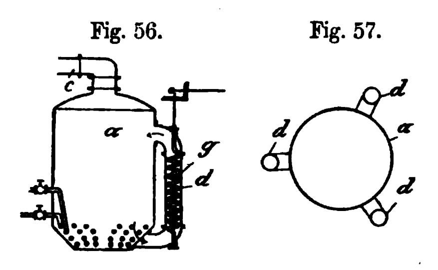


Fig. 56. Fig. 57.

Zur Erzeugung einer Circulation der Flüssigkeit zwischen den Heizrohren von Verkochern empfehlen Gebr. Forstreuter (D. R. P. Nr. 111 325) ein Hebewerk mit Gelenkplatten.

In dem Saftfänger von A. Neumann (D. R. P. Nr. 113 897) werden die Brüdendämpfe durch mit Schlitzen versehene Wände geleitet.

Die Verwendung des überhitzten Dampfes in Rübenzuckerfabriken ist nach H. Claassen (Z. Zucker. 1900, 807) nicht vortheilhaft.

Schwinden der Alkalität während der Verkochung. Nach K. Andrlik (Z. Böhmen 25, 143) können saturirte Säfte in dem Falle nicht dauernd alkalisch sein, wenn das Verhältniss der nicht flüchtigen anorganischen Basen, die zur Bindung der Amidosäuren übrig blieben, zum Stickstoff derselben, niedriger ist als 3,3, weil dann diese Basen selbst zur Bildung der Amidosäuren nicht ausreichen. In solchen Säften kann höchstens eine durch Ammoniak hervorgerufene Alkalität entstehen, welche bei der Verdampfung entweder gänzlich oder grösstentheils verloren geht. Einen Beweis hierfür lieferten die Analysen der Diffusionssäfte und Füllmassen aus zwei Jahren, wo die Füllmassen von sinkender Alkalität durchschnittlich ein Verhältniss der nicht flüchtigen anorganischen Basen, die zur Bindung der Amidosäuren erübrigten, zum Stickstoff der Amidosäuren und der übrigen, nicht näher bestimmten Stickstoffformen gleich 2,3 und die Füllmassen von auf Phenolphtaleïn deutlich saurer Reaction eine noch niedrigere Zahl aufwiesen, während umgekehrt die Füllmassen aus dem Betriebsjahre 1899/1900, wo keine Klage über Schwinden der Alkalität laut wurde, für dieses Verhältniss die Durchschnittszahl 3,8 besassen, also eine höhere als die theoretische Zahl.

Die Niederschläge in Verdampfapparaten enthalten nach Pellet (Bull. Assoc. 18, 122) Calciumcarbonat, -phosphat, -sulfit, -sulfat, -oxalat und organische Kalksalze, ferner analoge und andere Verbindungen von Magnesia, Eisen, Thonerde, Kieselsäure, sowie Kupfer, Zink, Blei und Mangan (letztere aus Minium, Mastix, Kitt u. s. w. herstammend).

Die Verluste in der Zuckerindustrie. Nach A. E. Mislin (Oesterr. Chemzg. 1900, 161) ist man im Stande, Totalverluste bis zur 1. Füllmasse, bez. Totalverluste bis zu den Endproducten zu berechnen und alle anderen Calculationen durchzuführen, wenn man die genaue Probeentnahme durchführt; genau durch Diffusionsabwägung die täglich verarbeitete Rübenmenge bestimmt; genau die täglich erzeugte Füllmassemenge durch Abwägung feststellt. Man ist ferner im Stande, nur einen Theil der Verluste festzustellen und den Totalverlust erst nach Hinwegbringung und Wägung der ganzen Erzeugnisse zu bestimmen, wenn man die genaue Probeentnahme durchführt; genau durch Diffusionsabwägung die täglich verarbeitete Rübenmenge ermittelt. — Man ist weder in der Lage, Totalverluste, noch andere Verluste genau zu bestimmen, wenn man sich weder der Diffusionsabwägung noch der Füllmassenabwägung bedient; bei dieser Art ist jede Verlustberechnung ausgeschlossen und belanglos, weil man nicht im Stande ist, mit dem so fehlerhaft übernommenen Rübenmateriale eine Calculation anzustellen;

solche Fabriken weisen immer sehr geringe Verluste auf, weil ihre angenommene Rübenmenge weit niedriger ausfällt, als es den thatsächlichen Verhältnissen entspricht. Fasst man nun die Totalverluste zusammen, so wird es kaum Fabriken geben, welche einen Verlust von 1 Proc. auf eingeführte Zuckermengen aufweisen könnten; dies wäre nur dann der Fall, wenn solche Fabriken das Ausmaass ihrer täglich zu verarbeitenden Menge restringiren würden. Jene Fabriken, welche forcirten Betrieb aufzuweisen haben, werden ihre Totalverluste mit mindestens 1,2 Proc. zu beziffern haben. Jene Fabriken, bei denen es an moderner Einrichtung und Controle mangelt, werden die oben angeführte Ziffer bei weitem überschreiten.

Füllmassen untersuchten K. Andrlik, K. Urban und V. Stanek (Z. Böhmen 24, 257). Beachtenswerth ist die Veränderung der Menge der wichtigeren Bestandtheile des Saftes im Verlauf der Reinigung. (In 100 Th. Trockensubstanz; siehe die Tabelle S. 321.)

Durch den Kalk und die Saturation wurden hauptsächlich solche Bestandtheile beseitigt, die überhaupt durch Kalk fällbar sind oder mit ihm unlösliche Salze geben; im gereinigten Safte verbleiben durchweg solche Bestandtheile, die durch Kalk keine Veränderung mehr erfahren, namentlich organische Säuren, deren Calciumsalze löslich sind; sind diese im Diffusionssafte in reichlicherer Menge vertreten, so lässt sich ein solcher Saft mit Kalk und durch Saturation nicht mehr reinigen, als seine chemische Zusammensetzung zulässt; daher haben manche Füllmassen eine verhältnissmässig nur geringe Reinheit. Die Reinigung der Säfte durch Kalksaturation und Abdampfung bezieht sich hauptsächlich bei den anorganischen Bestandtheilen auf Magnesiumoxyd, Phosphorsäure, Calciumoxyd, Eisenoxyd und Thonerde, Kieselsäure und einigermaassen auch Schwefelsäure. — Von stickstoffhaltigen Verbindungen wurden durchschnittlich 47 Proc. des Gesammtstickstoffes beseitigt, wovon insbesondere der Stickstoff der Eiweisskörper (87 Proc. des Gesammtstickstoffes der Eiweisskörper) beseitigt wurde, und beim Verdampfen entwich Ammoniakstickstoff (67 Proc. des gesammten Ammoniakstickstoffes), unverändert in Bezug auf die Menge blieben im grossen Ganzen die übrigen Stickstoffformen, soweit sie durch die Analyse verfolgt werden können. — Es wurde beinahe sämmtliche Oxalsäure, Rübenfarbstoff und Fett beseitigt. Invertzucker und andere Fehling'sche Lösung reducirenden Bestandtheile wurden so zerstört, dass sie nicht mehr reduciren. In den Füllmassen des Jahres 1898/99 wurden verhältnissmässig beträchtliche Mengen mit Aether auslaugbarer Säuren gefunden. Es wurde festgestellt, dass ihre Calciumsalze in Wasser löslich sind und ihre Menge durchschnittlich 0,59 Proc. K_2O zu neutralisiren vermochte; von diesen Säuren entwich mit Wasserdampf eine Menge, die etwa 0,17 Proc. K_2O neutralisiren und durch Essigsäure ausgedrückt, 0,216 Proc. des Gewichtes der Füllmasse entsprechen würde. Die Füllmassen aus dem Jahre 1898/99 hatten bis auf einen Fall nur eine unbedeutende Alkalität auf Phenolphtaleïn, in sechs Fällen reagirten sie auf diesen Indicator

Probe	Asche		MgO		P_2O_5		Gesammtstickstoff		Eiweissstickstoff		Ammoniakstickstoff		Stickstoff der Amidosäuren		N der organ. Basen und des Betains nach der Methode Baumann-Böhmer	
	Diffusionssaft	Füllmasse	Diffusionssaft	Füllmasse	Diffusionssaft	Füllmasse	Diffusionssaft	Füllmasse	Diffusionssaft	Füllmasse	Diffusionssaft	Füllmasse	Diffusionssaft	Füllmasse	Diffusionssaft	Füllmasse
1	2,744	1,952	0,260	0,011	0,340	0,003	0,821	0,415	0,216	0,038	0,125	0,020	0,295	0,287	0,024	0,064
2	3,400	2,206	0,380	0,003	0,430	0,005	0,774	0,370	0,217	0,030	0,096	0,055	0,172	0,241	0,237	0,038
3	3,079	2,224	0,310	0,004	0,480	0,009	0,794	0,365	0,323	0,030	0,149	0,040	0,261	0,247	0,053	0,029
4	3,234	2,164	0,310	0,007	0,350	0,014	0,803	0,358	0,324	0,040	0,095	0,060	0,327	0,211	0,086	0,036
5	3,459	2,243	0,310	0,007	0,410	0,011	0,789	0,413	0,263	0,032	0,096	0,084	0,335	0,256	0,038	0,084
6	3,902	2,581	0,360	0,022	0,390	0,004	0,698	0,338	0,297	0,022	0,122	0,027	0,205	0,181	0,047	0,098
7	3,212	2,336	0,340	0,002	0,370	0,016	0,901	0,439	0,253	0,042	0,056	0,043	0,201	0,306	0,087	0,035
8	4,168	3,410	0,430	0,004	0,620	0,009	1,042	0,680	0,407	0,056	0,163	0,059	0,245	0,490	0,142	0,062
9	2,962	2,316	0,280	0,005	0,430	0,010	0,653	0,483	0,211	0,058	0,123	0,023	0,208	0,366	0,038	0,024
10	3,807	2,796	0,370	0,017	0,640	0,014	0,748	0,453	0,258	0,035	0,089	0,034	0,317	0,274	0,038	0,108
11	3,084	2,192	0,340	0,115	0,480	0,014	0,902	0,476	0,281	0,032	0,147	0,030	0,210	0,343	0,014	0,064
12	2,770	2,457	0,230	0,006	0,370	0,012	0,867	0,549	0,303	0,027	0,105	0,034	0,423	0,428	0,024	0,053
13	3,790	2,188	0,400	0,007	0,490	0,011	1,313	0,518	0,293	0,027	0,108	0,030	0,380	0,330	0,488	0,118

sauer. Die Füllmassen, welche auf Phenolphtaleïn sauer reagirten, wiesen bis auf einen Fall durchweg hohe Zahlen für den Stickstoff der Amidosäuren und der nicht näher bestimmten Stickstoffverbindungen auf, was mit dem Alkalitätsverluste der Säfte in Zusammenhang zu stehen scheint.

Abscheidung von Krystallen aus der Mutterlauge, z. B. von Zucker und zum Wachsen-

lassen bereits vorhandener Krystalle. Nach R. Bergreen (D. R. P. Nr. 110 329) wird von der Zuckerfüllmasse, welche in einem Rührwerk auskrystallisirt oder weiter krystallisirt, ein Theil des Syrups durch einen an der Stirnwand des Rührwerks belegenen Sammelraum mit Siebwänden abgezogen, angewärmt, so dass das in der Mutterlauge enthaltene Feinkorn wieder aufgelöst wird, und der Krystallmasse wieder zugesetzt, damit dann die Substanz des Feinkorns an die vorhandenen grösseren Krystalle der Füllmasse wieder anwächst.

Krystallisation von Zuckerfüllmassen. Nach C. H. Knoop (D. R. P. Nr. 109 355) wird die Füllmasse in ein grosses, hohes Gefäss eingebracht. So lange das Gefäss nicht gefüllt ist, bleibt der Ablassschieber des Gefässes geschlossen. Ein darin befindliches Rührwerk kann in fortwährender Bewegung bleiben, kann jedoch auch nur periodisch in Betrieb sein. Die Arbeit mit demselben muss jedoch so erfolgen, dass die Krystalle nicht zur vollständigen Ablagerung gelangen, damit ein Zusammenwachsen derselben nicht eintreten kann; sie sollen vielmehr in der Flüssigkeit in Bewegung erhalten bleiben. Ist das Gefäss vollständig gefüllt, so wird mit dem stetigen oder zeitweisen Abziehen der auskrystallisirten Füllmasse unten am Apparat begonnen und oben die auszukrystallisirende Füllmasse aufgebracht. Es wird dann oben im Gefäss die Krystallisation in möglichster Ruhe vor sich gehen. Die schon in der Füllmasse vorhandenen Krystalle oder die sich bildenden Krystalle werden langsam nach unten sinken und es wird der sich aus der Mutterflüssigkeit ausscheidende Zucker an die vorhandenen Krystalle ankrystallisiren. So lange der Syrup noch reich an Zucker ist, kann dieses Auskrystallisiren in möglichster Ruhe geschehen. Dann aber muss die Krystallisation in Bewegung eingreifen, um möglichste Erschöpfung herbeizuführen. Dies vollzieht sich nach dem Verfahren in richtiger Weise, denn mit dem unteren Abziehen kommen die Schichten der Füllmassensäule in dem Gefäss immer mehr nach unten, werden dort durch die Uebertragung der Bewegung im unteren Theile des Apparates mehr und mehr in wenn auch geringe Bewegung gerathen, und es werden die Krystalle, welche sich in dem Mutterlaugensyrup befinden, immer mehr mit dieser gemischt werden, wodurch eine innigere Umspülung der Krystalle durch die Flüssigkeit stattfindet. Die Masse gelangt endlich in den Raum, wo das Rührwerk sich befindet, und wird dort der eigentlichen Krystallisation in Bewegung unterworfen, um sodann fertig auskrystallisirt aus dem Gefäss entfernt zu werden. Das untere Rührwerk kann zweckmässig so construirt sein, dass durch dasselbe eine ganz geringe Aufwärtsbewegung in der Masse stattfindet. Die Krystalle werden dadurch gehoben werden, um dann wieder durch die Flüssigkeit, entsprechend ihrer Schwere, herabzufallen. Es werden daher hauptsächlich nur die grössten Krystalle auf den Boden des Apparates vor den Abzugsschieber und aus dem Apparate gelangen. Es erfogt dadurch gleichzeitig eine Sortirung der Krystalle. Es werden also bei dem Verfahren zuerst durch die Krystallisation in möglichster Ruhe die Krystalle ge-

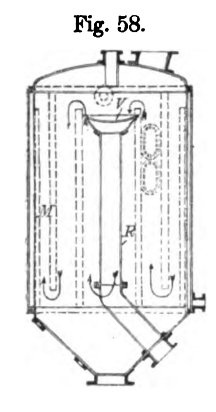
bildet bez. ausgebildet und kommen bei ihrem Niedersinken in immer mehr bewegte Flüssigkeit, um zum Schluss sich in der eigentlichen Krystallisation in Bewegung zu befinden. Es kann dieses Verfahren noch rationeller durchgeführt werden durch die Hilfsmittel der Anwärmung oder Kühlung. Im obersten Theile des Gefässes wird sich ein überconcentrirter Syrup befinden. Würde derselbe zu schnell abgekühlt werden, und dies wird namentlich an den Wandungen des Gefässes geschehen, so könnte sich dadurch ein feines Mehl bilden. Es kann daher durch Erwärmung der Wandungen für eine Anwärmung der Masse Sorge getragen werden.

Krystallisation in Bewegung. Nach F. Hruska (D.R.P. Nr. 112036) wird ungefähr in der Mitte des Gefässes ein verticales Rohr aufgestellt, welches unten einen cylindrischen, etwas erweiterten Kopf erhält, in welchen seitwärts und durch ein Zuleitungsrohr oder einen Luftkanal Pressluft geführt werden kann. Unter dieser Erweiterung endet das Rohr unten mittels eines nach unten so hoch über dem Gefässboden mündenden offenen Stutzens, dass die Flüssigkeit noch ohne Schwierigkeit hineingetrieben werden kann. Dieses Rohr endigt oben in einen geschlossenen Kopf mit wagrechten Vertheilungsstutzen, welche mittels angeschlossener horizontaler, oberhalb des Flüssigkeitsniveaus geführter Vertheilungsrohre die durch das verticale Rohr hinaufgetriebene Flüssigkeit in die entferntesten Ecken des Gefässes emporführen und ausfliessen lassen. Wenn durch das Luftrohr in das mit der zu krystallisirenden Flüssigkeit gefüllte Gefäss erwärmte oder kalte comprimirte Luft bez. comprimirtes Gas eingeleitet wird, so hat es sowohl nach unten wie nach oben den Druck einer bestimmten Flüssigkeitssäure zu überwinden. Der Druck von oben ist jedoch kleiner, und er lässt sich leicht so regeln, dass der Luftstrom die Flüssigkeit durch das verticale Rohr hinauf- und durch die wagrechten Vertheilungsrohre hinaustreibt, während die Flüssigkeit von unten stetig nachströmt, so dass in dieser Weise eine ununterbrochene Strömung durch das senkrechte Rohr in der Mitte des Gefässes hinauf zu den Ecken und von da wieder herunter zur unteren Mündung des verticalen Rohres geschaffen wird. In den verhältnissmässig ruhigen, zwischen den Ecken liegenden Gefässstellen erhält man dann sehr bald Krystalle. Durch sehr einfache Einrichtungen lässt sich die Strömung regeln und abwechseln.

Vorrichtung zum Abscheiden der Zuckerkrystalle aus den Säften während des Kochens unter Luftverdünnung nach Maassgabe ihrer Entstehung von Zycienski, Karnicki und F. Cohn (D. R. P. Nr. 107532) besteht aus einem luftdicht verschliessbaren Gefäss, in welchem durch zwei durchbrochene Cylinder ein Ringraum gebildet wird, der mit dem Siedeapparat in Verbindung steht, so dass die genügend grossen Zuckerkrystalle bei dem Durchgang des Saftes in dem Ringraum zurückbleiben, worauf der übrige Saft in dem Siedeapparat weiter eingedickt wird und wiederum durch den Abscheider hindurchgezogen wird und so fort, bis zur grösstmöglichen Entzuckerung.

Apparat zur Krystallisation der Nachproductfüllmasse der Zuckerfabrikation. Nach L. Haas und A. Gräntzdörffer (D. R. P. Nr. 113678) ist ein Cylinder mit einem Mantel *M* (Fig. 58) umgeben, durch welchen auf hin- und herziehendem Wege Kühlwasser läuft. In diesem Cylinder erhebt sich ein Rohr *R* zur Vertheilung von Kohlensäure, und über der trompetenförmigen Mündung des Rohres liegt ein Vertheilungsteller *V*. Die auf diesen sich ergiessende Füllmasse fliesst in ganz dünner Schicht über die Tellerränder, wird dabei von der Kohlensäure getroffen und mit länglichen flachen Gasblasen durchsetzt, derart, dass schliesslich der ganze Behälter mit gasdurchsetzter Füllmasse gefüllt ist. Man kühlt dann 16 bis 24 Stunden, wobei die Masse krystallisirt und die sich bildenden Krystalle in ihrem Bestreben niederzusinken durch die aufwärts drängenden Gasblasen gehindert werden. Nach der Krystallisation wird die Füllmasse wie üblich geschleudert.

Fig. 58.



Sudmaischarbeit und den Bock'schen Patentprocess bespricht M. Wolff (D. Zucker. 1900, 99, 717 u. 793).

Zurückführung des Zuckers. Nach H. Schulze (D. R. P. Nr. 108343) werden die Abläufe vom Erst-, Zweit- oder Drittproduct der Rohzuckerfabriken und die Abläufe der Raffinerien nach dem Barytverfahren durch Fällung mit Baryt und Zerlegung des gefällten Zuckerbaryts durch Kohlensäure entzuckert und der so erhaltene reine Zuckersaft (Wassersaft) in der Verdampfstation dem einzudickenden Hauptsaft zugesetzt. Der nach genügender Eindickung aus der Verdampfstation abgelassene gemischte Dicksaft wird später in das Vacuum eingezogen, um hier auf Korn gekocht zu werden, wobei in Folge des durch den Zusatz des reinen Zuckersaftes gesteigerten Reinheitsgrades des gemischten Dicksaftes die Kornbildung schneller und gleichmässiger erfolgt und ferner die Ausbeute an Erstproduct in den Rohzuckerfabriken und auch in den Raffinerien gegenüber dem bisher üblichen Verfahren wesentlich erhöht wird.

Aufarbeitung der Abläufe. Nach M. Stenzel (Oesterr. Pat. Nr. 847) werden die Abläufe vom Erstproduct einer gesonderten, energischen Behandlung mit Kalk, Kohlensäure und schwefliger Säure unterworfen. Der beim Schleudern der reinen Erstproductfüllmasse gewonnene Ablauf wird in Saturationskästen zunächst mit reinem Dünnsaft aus dem Betriebe bis zur jeweiligen Concentration des Dicksaftes verdünnt, wodurch der Ablauf in einen Zustand versetzt wird, der die verschiedenen Reinigungsprocesse überhaupt erst ermöglicht. Alsdann wird Kalkmilch von etwa 45° Bé. zugesetzt, entsprechend etwa 3 Proc. Aetzkalk vom absoluten Gewicht des unverdünnten Ablaufes. Darauf wird durch offene Dampfschnattern das Gemisch 15 bis 20 Minuten

in energischem Kochen erhalten. Es tritt hierdurch eine erhebliche Verminderung der Viscosität des Ablaufes durch Zerstörung bez. Umsetzung der Pectinstoffe u. s. w. und damit eine Verbesserung der gesammten physikalischen Beschaffenheit ein und wird schon hierdurch die Krystallisationsenergie des im Ablauf befindlichen Zuckers äusserst günstig beeinflusst. Eine gleiche energische Behandlung der Abläufe mit Kalk ist bei Zurückführung derselben in den Betrieb nicht annähernd durchführbar. Nach dem Kochen mit Kalk wird bis zu einer Gesammtalkalität von 0,15 mit Kohlensäure heruntersaturirt (Indicator Phenolphtaleïn). Dann wird nochmals kurz aufgekocht und der verdünnte Ablauf zur Entfernung des Niederschlages durch eine gewöhnliche Filterpresse gedrückt. Die Bildung leicht auslaugungsfähiger Schlammkuchen geht leicht von statten. Das gewonnene Filtrat gelangt nun nochmals in Saturationspfannen, in denen es einer Behandlung mit schwefliger Säure unterzogen wird, worauf kurzes Aufkochen erfolgt. Eine Entfernung des sich hier bildenden Niederschlages gelingt durch Holzwollfilter. Das gewonnene Filtrat ist blank und feurig und von angenehmem Geschmack. Der so hergestellte Saft, dessen Quotient sich wesentlich gebessert hat, und der, was für das Wachsen und der Gleichmässigkeit der Krystalle von Bedeutung, nicht gesättigt ist, sondern nur die Concentration des Dicksaftes hat, wird nun entweder vor dem Einziehen ins Vacuum mit einer geeigneten Menge Rübendicksaftes gemischt und auf Korn gekocht, oder unter Zuziehung von so viel reinem Dicksaft ins Vacuum, als zur Erzielung kräftiger Krystalle nothwendig ist, direct auf Korn Erstproductes verkocht, sowie ebenfalls in Sudmaischen, Sudkästen, Schützenbachkästen und dergleichen abgelassen. Da hierzu nur ein kleiner Bruchtheil des Gesammtrübendicksaftes erforderlich ist, werden zwei Drittel der Sude stets aus reinem Rübendicksaft, ohne jeden Zusatz gekocht.

Behandlung der centrifugirten Nachproducte. Nach W. Lehrke (D. R. P. Nr. 110 444) werden die Nachproducte, nachdem sie in der Centrifuge abgeschleudert und ausgewaschen sind, sofort mit Wasser oder Dünnsäften gelöst, während man sie bisher in besonderen Schmelzpfannen unter Erhitzung mit Wasser schmolz. Man erspart so den Transport des Nachproductes von der Schleuder nach den Schmelzpfannen und dem besonderen Schmelzprocess.

Trennen der Abläufe vom Schleudern und Decken des Zuckers. Nach Röhrig & König (D. R. P. Nr. 109 702) wird der wagrechte Austrittsstutzen des Ventilgehäuses durch einen Ventilkörper abgeschlossen, welcher mit einem Kolben in Verbindung steht, der, durch Dampf gehoben, den senkrechten unteren Austrittsstutzen frei macht und dadurch das Ventil nach unten zu öffnet, während der Ablauf sonst durch den wagrechten Austrittsstutzen abfliesst und so nach Wunsch verschiedenen Rohrleitungen zugeführt und dadurch getrennt wird.

Veränderungen des Rohzuckers beim Lagern untersuchte Th. Koydl (Oesterr. Zucker. 1900, 366). Darnach erleiden die Rohzucker bei längerem als halbjährigem Lagern in den Magazinen (also

auch ohne künstlich geschaffene schädigende Einflüsse) im Allgemeinen eine Einbusse an Ausbringbarkeit, welche Zehntelprocente, und bei übermässig langem Lagern selbst ganze Procente betragen kann.

Vorrichtung zum Lösen von Zucker von H. de Vries Robbe (D. R. P. Nr. 110522). — Auswaschapparat für Zucker von F. Scheibler (D. R. P. Nr. 115291). — Herstellung von Zuckerplatten nach L. May (D. R. P. Nr. 110988).

Zur Herstellung von Kandis will J. Bock (D. R. P. Nr. 112990) das Verfahren nach Pat. 95183 in der Weise abändern, dass man einerseits die Bewegung der wachsenden Krystalle quer zur Strömungsrichtung der Nährlösung unterlässt, andererseits das Krystallisationsbett bezüglich seines Bodens so ausgestaltet, dass nach beendeter Krystallisation ein Hohlsetzen der Krystallkruste und dadurch ein Zertheilen derselben in grosse Stücke bewirkt werden kann.

Melasse. Melassebildung. Nach J. Schukow (Z. Zucker. 1900, 291) üben mit der Erhöhung der Temperatur sämmtliche untersuchte Salze auf die Löslichkeit des Zuckers im Wasser einen stärkeren Einfluss aus, indem sie diese Löslichkeit steigern, d. h. die melassebildende Fähigkeit dieser Salze wächst mit der Temperatur. Mit dem Wachsen der Temperatur wächst die Fähigkeit des Nichtzuckers der Melasse, die Löslichkeit des Zuckers im Wasser zu steigern. Bei Chlorkalium, Chlornatrium und Bromkalium wächst die Steigerungsfähigkeit der Löslichkeit des Zuckers im Wasser mit der Anhäufung des Salzes in der Lösung und zwar desto mehr, je grösser die Anhäufung der Salze ist. Chlorcalcium folgt ebenfalls dieser Regel, nur fängt bei demselben die Löslichkeit des Zuckers bei einem etwas grösseren Salzgehalt der Lösung, als bei den anderen Salzen, zu wachsen an. Salpetersaures Kalium gehorcht derselben bei 70° gleichfalls, bei 50° jedoch wächst seine auflösende Fähigkeit nur bis zu einer gewissen Grenze des Salzgehaltes; bei 30° wirkt das salpetersaure Kalium in allen untersuchten Concentrationen aussalzend. Die Fähigkeit des Nichtzuckers der Melasse, die Löslichkeit des Zuckers im Wasser zu steigern, wächst mit der Anhäufung des Nichtzuckers in der Lösung, und zwar mit der Menge des Nichtzuckers in steigendem Maasse. Die Aenderung der Menge des organischen Nichtzuckers bei einer und derselben Menge gleich zusammengesetzter Asche scheint die Löslichkeit des Zuckers wenig zu beeinflussen. Schwefelsaures Kalium und schwefelsaures Natrium beeinflussen auch bei 70° die Löslichkeit des Zuckers sehr wenig.

Rübenmelassen enthalten nach Schöne und Tollens (Z. Zucker. 1900, 980) Milchsäure. Beim Erwärmen von Zuckerlösungen mit Strontian auf 125 bis 128° bildet sich nur Milchsäure, aber keine Spur Raffinose; diese stammt also zweifellos allein aus der Rübe.

Rübenmelassen verschiedener Herkunft untersuchten O. Zahn und A. Strigel (Landw. Vers. 1900, 113). Der Wassergehalt schwankte von 18,5 bis 29,2 Proc. Die Trockensubstanz enthielt:

	Maximum Proc.	Minimum Proc.	Mittel Proc.
Organische Substanz	92,9	89,3	90,8
Asche	10,7	7,1	9,2
Gesammtzucker (als Rohrzucker)	70,8	63,0	66,7
Invertzucker	0,7	—	0,2
Organischer Nichtzucker	26,3	20,2	24,1
Polarisation	69,2	62,1	64,8
Inversions-Polarisation	—20,4	—17,0	—19,0
Gesammtstickstoff	2,44	1,72	2,12
Eiweissstickstoff	0,21	0,04	0,16
Nichteiweissstickstoff	2,28	1,53	1,96
Desgl. in Procent des Gesammtstickstoffes	98,3	88,6	92,4

Nimmt man für die käuflichen Melassen einen durchschnittlichen Wassergehalt von 22,5 Proc. an, so würden sich für die mittlere procentische Zusammensetzung folgende Zahlen ableiten:

Wasser	22,5 Proc.
Asche	7,1 „
Organische Substanz	70,4 „
Gesammtzucker (als Rohrzucker)	51,7 „
Invertzucker	0,2 „
Polarisation	50,2 „
Inversions-Polarisation	—14,7 „
Gesammtstickstoff	1,64 „
Eiweissstickstoff	0,12 „
Nichteiweissstickstoff	1,52 „
Proteïn, durch Tannin fällbar	0,75 „

Der Proteïngehalt der Melasse ist demnach sehr gering; am niedrigsten stellte er sich in der Raffineriemelasse, in welcher er nur 0,19 Proc. betrug. In 100 g Melasse nach dem Ranson'schen Verfahren wurden 4,5 mg Zinkoxyd erhalten, eine Menge, die betreffs der Verfütterung dieser Melasse zu keinem Bedenken Anlass gibt. Im Durchschnitt der 4 Analysen stellt sich die Zusammensetzung der Melasse aus den nach dem Strontianverfahren arbeitenden Entzuckerungsanstalten auf folgende Werthe:

	Frische Melasse Proc.	Trockensubstanz Proc.
Wasser	24,9	—
Trockensubstanz	75,1	—
Organische Substanz	71,1	94,7
Asche	4,0	5,3
Gesammtstickstoff	0,48	0,65
Gesammtzucker (als Rohrzucker)	56,0	74,6
Organischer Nichtzucker	15,1	20,1
Rohrzucker	47,4	63,1
Raffinose	11,4	15,1
Polarisation	68,4	91,1
Inversions-Polarisation	—4,7	—6,3

Die Melassen weisen somit eine recht verschiedene Zusammensetzung auf, je nachdem dieselben direct aus den Rübensäften oder bei der Melasseentzuckerung nach dem Strontianverfahren ge-

wonnen werden. Zwar ist der Gehalt der Trockensubstanz an Rohrzucker in beiden Fällen derselbe, er stellt sich, nach der Clerget'schen Formel, bez. Raffinoseformel berechnet, im Durchschnitt der beiden Melassegruppen zufällig auf dieselbe Zahl, nämlich 63,1 Proc. Dagegen sammelt sich bei Anwendung des Strontianverfahrens in den sogenannten „Restmelassen" eine beträchtliche Menge Raffinose an, welche, auf die Trockensubstanz bezogen, durchschnittlich 15,1 Proc. betrug. Uebereinstimmend zeigt ferner die Untersuchung der vier Proben Restmelasse, dass dieselbe wesentlich ärmer an Mineralsubstanzen, Stickstoff und organischem Nicktzucker ist. Es stehen sich hiermit folgende Durchschnittszahlen gegenüber:

In der Trockensubstanz:	Gewöhnlicher Melasse	Restmelasse
Asche	9,2 Proc.	5,3 Proc.
Stickstoff	2,12 „	0,64 „
Organischer Nichtzucker . . .	24,1 „	20,1 „

Trotz der wesentlichen Verschiedenheiten, welche unter den untersuchten Melassen auftraten, zeigte das spec. Gewicht der Trockensubstanz, welches in genau 6proc. Lösungen der letzteren bestimmt wurde, eine bemerkenswerthe Constanz. In den 12 Melasseproben schwankt dasselbe nur zwischen 1,679 und 1,709 und betrug im Mittel 1,692.

Die Eigenschaften der Melasse nach Substituirung des Kaliums durch andere Elemente untersuchte M. Seidner (Oesterr. Zucker. 1900, 863). Die Untersuchung ergab:

Grade Balling	83,76
Polarisation	49,20
Scheinbarer Reinheitsquotient	58,7

Auf 100 Melasse		Auf 100 Zucker
0,1650 Proc.	SO_3	0,335 Proc.
0,3830	Cl	0,789
0,2290	N_2O_5	0,465
0,8036	CaO	1,633
0,3636	MgO	0,739
4,9400	K_2O	10,041
0,4180	Na_2O	0,849

Die Melasse wurde auf 80° erwärmt, mit der dem Kali- und Kalkgehalte entsprechenden Menge einer concentrirten Magnesiasulfatlösung (also Magnesiasulfat im Ueberschuss, da ein Theil des Kalis schon an Schwefelsäure und andere anorganische Säuren, die sich nicht umsetzen, gebunden ist) gemischt und ungefähr das Volumen des Gemisches an Alkohol (95°) zugesetzt. Gibt man jetzt so lange Wasser hinzu, bis die Trübung verschwindet, so löst sich die Melasse auf, und es entsteht sofort ein krystallinischer Niederschlag, welcher schon nach kurzer Zeit von der Melasse sich zu trennen beginnt. Der Niederschlag besteht aus K_2SO_4, $CaSO_4$, $MgSO_4$ und etwas organischen Magnesiasalzen, Chlor konnte nicht nachgewiesen werden und Salpetersäure war nur in Spuren vorhanden. Nach 12 Stunden war der Niederschlag so weit abgesetzt, dass man die darüber stehende Flüssigkeit abhebern konnte. Die klare

alkoholische Melasselösung wurde so lange unter Wasserzusatz gekocht, bis der Alkohol vollständig verjagt war, hernach eingedickt, ein Theil davon untersucht und der Rest zur Beobachtung weggestellt. Gleichzeitig sei hier bemerkt, dass die erzeugten Melassen immer auf ungefähr 80° Bg. eingedickt wurden. Die Zusammensetzung der neuen Melasse war folgende:

Auf 100 Th. Zucker:	MgO	5,838 Proc.
	K_2O	1,775 „
	Na_2O	0,068 „
	CaO	0,000 „
	SO_3	in Spuren.

Der Reinheitsquotient der Magnesiamelasse war 60,3. Aus folgender Zusammenstellung soll ersichtlich gemacht werden, wie viel Magnesia (MgO) die Melasse enthalten sollte.

Die Original-Melasse enthält auf 100 Th. Zucker:	Der neuen Melasse würde MgO entsprechen:
MgO = 0,739 Proc.	0,739 Proc. auf 100 Th. Zucker
CaO = 1,633	1,166 „ „ 100 „ „
K_2O = 10,041	4,273 „ „ 100 „ „
Na_2O = 0,849	0,548 „ „ 100 „ „
	6,726 Proc. MgO

Die neue Melasse enthält aber auf 100 Th. Zucker:

1,775 K_2O, dem entspricht	0,755 MgO
0,068 Na_2O, „ „	0,044 „
	0,799 MgO

Die neue Melasse müsste daher (6,726 weniger 0,799) = 5,927 Proc. MgO auf 100 Th. Zucker enthalten. Laut Untersuchung enthält sie 5,838 Proc. MgO. Es wurden demnach 82 Proc. des Kalis, 92 Proc. des Natrons und der ganze Kalk substituirt. — Die Magnesiamelasse krystallisirt ziemlich leicht, doch scheiden sich neben den Zuckerkrystallen auch organisch saure Magnesiasalze aus. Der Geschmack ist angenehmer als der der Kalimelasse. — Zur Darstellung der Calcium-, Baryum- und Strontiummelasse wurde die Magnesiamelasse verwendet. Verdünnte Magnesiamelasse wird, je nachdem man Kalk-, Baryt- oder Strontianmelasse erzeugen will, mit überschüssiger Kalkmilch oder einer Lösung von Barythydrat bez. Strontianhydrat, in der Weise, dass sich kein Saccharat bildet, vermischt, der sich ausscheidende Niederschlag von $Mg(OH)_2$ abfiltrirt und das Filtrat so lange mit Kohlensäure behandelt, bis es vollständig gesättigt ist; hernach wird, um die Bicarbonate zu zersetzen, andauernd gekocht, die ausgeschiedenen Carbonate abfiltrirt und die Lösung bis zur Melasseconcentration eingedickt. Die Kalkmelasse enthielt auf 100 Th. Zucker 6,396 Th. CaO und 1,009 MgO; sie setzt in geringer Menge Zuckerkrystalle an und hat einen brennenden Geschmack. Die erzeugte Barytmelasse enthielt auf 100 Th. Zucker 15,526 Proc. BaO und 0,802 MgO; sie erscheint bei hoher Concentration noch ziemlich dünn, ist lichter als die Originalmelasse und setzt keine

Zuckerkrystalle an. Die Strontianmelasse enthielt auf 100 Zucker 6,69 Proc. SrO und 2,323 MgO; sie war auffallend lichter und krystallisirte ziemlich gut. — Zu einer Melasselösung von bestimmtem Barytgehalte wurde so viel Ammoniumsulfat zugesetzt, als zur Ausfällung des Baryums nöthig war, von dem gefällten schwefelsauren Baryt wurde abfiltrirt und das Filtrat, die Ammoniummelasse, eingedickt. Es zeigt sich, dass die Melasse beim Eindicken sauer wird und invertirt, indem die organischen Ammonsalze beim Erwärmen sich zersetzen, das Ammoniak entweicht und die freigewordenen Säuren in Lösung bleiben. — Aus der Barytmelasse wurde ferner in derselben Weise die Natriummelasse erzeugt, indem zur Ausfällung die dem Baryum entsprechende Menge von schwefelsaurem Natrium genommen wurde. Die Melasse setzt keine Zuckerkrystalle an und schmeckt salziger als die Kalimelasse. — Analysen zeigen, dass von einer vollständigen Umsetzung der Salze nicht die Rede sein kann, ferner, dass bei der Behandlung mit Alkohol auch geringe Mengen von organischen Magnesiasalzen in den Niederschlag übergegangen sind, also die erzeugten Melassen nicht mehr ganz dieselbe Zusammensetzung haben konnten; doch sind die Mengen so gering, dass ihr Fehlen die Eigenschaften der Melassen nicht beeinflussen kann. Aus vorliegender Arbeit ist ersichtlich, dass der grösste Theil des Kalis als Sulfat krystallinisch gefällt werden kann, dass der Reinheitsquotient der Melasse bei der Substituirung des Kalis durch ein anderes Element, vom Atomgewicht dieses eintretenden Elementes entsprechend beeinflusst wird und dass die Magnesia-, Strontian- und Kalksalze der organischen Säuren der Rübenmelasse weniger störend auf die Krystallisation des Zuckers wirken, als die Baryt-, Kali- und Natronsalze derselben Säuren.

Die Abscheidung von Zucker als Bleisaccharat leidet nach A. Wohl (D. R. P. Nr. 111 791) jetzt an dem Mangel, dass zugleich mit dem Zucker Umwandlungsproducte desselben gefällt werden, welche bei der Saturation in die Säfte übergehen und Färbung derselben beim Eindampfen und verzögerte Krystallisation bedingen. Ein fernerer Mangel des Bleisaccharatverfahrens liegt in der allmählichen Ansammlung unlöslicher mechanischer Verunreinigungen (Kalk, Eisenrost, Sand u. s. w.), in dem Entzuckerungsmittel, welches einen Kreisprocess als unlösliches Saccharat, Carbonat und Oxyd durchläuft. — Zur Trennung der sogenannten Raffinose vom Zucker haben bereits Pfeiffer & Langen vorgeschlagen, Melasselösungen mit Bleioxyd zu kochen. Das Verfahren hat sich jedoch als nicht durchführbar erwiesen, weil das Bleioxyd auch bei langem Kochen zum grossen Theile unangegriffen bleibt. Dieser Uebelstand wird vermieden, wenn man das Bleioxyd durch die äquivalente Menge fertigen Bleisaccharates mit oder ohne Zugabe geringer Mengen von Alkali ersetzt. Es genügt kurzes Erwärmen auf 80 bis 90°, um alle überhaupt in dieser Weise fällbaren Nichtzuckerstoffe zu entfernen. In dem Niederschlag aus dieser Vorreinigung ist neben gefärbten und ungefärbten Zersetzungsproducten nur wenig Zucker. Man kann den

Niederschlag zweckmässig mit dem auf 40° Br. verdünnten Ablaufsyrup von der Verarbeitung des Melassezuckers anrühren und so saturiren. Dabei werden die reinschmeckenden, aber nicht krystallisirenden Bestandtheile des Niederschlages vortheilhaft mit verwerthet und zugleich der Syrup beträchtlich entfärbt. Der saturirte Niederschlag wird, falls man mit gebranntem Bleioxyd arbeitet, für sich oder zugleich mit dem anderen Carbonate regenerirt. Bei der Arbeit auf nassem Wege dagegen wird das aus der Vorreinigung stammende unreine Bleicarbonat zweckmässig in der Kalilauge, welche bei der Saccharatbildung gebraucht wird, zuvor aufgelöst und durch Filtration von aufgenommenen unlöslichen Verunreinigungen befreit. Dies bietet zugleich das Mittel, ohne besondere Kosten das Oxyd dauernd von unlöslichen Verunreinigungen wieder zu befreien. Das Hauptmittel, den Zucker der Melasse und Abläufe von den begleitenden Zersetzungsproducten zu trennen, wird durch die nunmehr zu beschreibende Aenderung der Saccharatbildung geboten. Wie in den früheren Patenten angegeben wurde, beruht der beschleunigende Einfluss der Alkalien auf die Saccharatbildung auf der intermediären Bildung von Doppelsaccharaten. Näheres über diese Verbindungen ist bisher nicht bekannt geworden. Bringt man eine Zuckerlösung (oder Melasselösung) mit Kalihydrat und gelbem Bleioxyd in den Mengenverhältnissen zusammen, welche der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11}$, PbO, KOH entsprechen, also etwa 1 Th. Bleioxyd, 3 bis 4 Th. Melasse und $^1/_4$ Th. Kalihydrat, so geht das Bleioxyd, welches weder in der Melasse, noch in der Kalilösung für sich annähernd so löslich ist, leicht in Lösung. Bei längerem Stehen und sehr viel schneller, wenn man die Krystallisation durch Anrühren mit Krystallen anregt, scheidet sich aus dieser Lösung mehr als $^2/_3$ des gelösten Oxyds und etwa die Hälfte des Zuckers als reines, weisses grobkrystallinisches Bleisaccharat aus, welches beim Saturiren ungefärbte Lösungen gibt und nur etwa $^1/_3$ der sonst vorhandenen Raffinose enthält. Wenn man zu dem Krystallbrei weitere Mengen Melasselösung zugibt (dieselbe kann auch auf einmal zugegeben werden) und nur so viel Bleioxyd, als sich als Saccharat ausgeschieden hatte, so geht dieses von Neuem in Lösung, krystallisirt wiederum heraus u. s. f. Man kann also allmählich den Zucker direct als grobkrystallinisches, sehr reines Bleisaccharat erhalten, indem man die berechnete Menge Oxyd langsam und gleichmässig in die bis zuletzt etwas überschüssige Melasselösung, welche sich in einem Rührbottiche befindet, hinzufliessen lässt, und zwar so langsam, wie es der Krystallisationsgeschwindigkeit des Bleisaccharats für die bezügliche Temperatur, Concentration und Alkalität entspricht. — In derselben Weise kann die Abscheidung des Bleisaccharates in krystallirter Form und Reinheit auch bei dem Verfahren des Pat. 96 544 erreicht werden, wenn man das Alkali oder das Bleicarbonat oder am besten beide portionsweise zur Melasselösung hinzugibt, oder auch die mit Alkali versetzte Melasselösung allmählich mit dem Bleicarbonat mit oder ohne Zugabe von Bleisaccharat in Berührung bringt. — 10 hk Melasse werden z. B. mit 7 hl

dünner Waschlauge und 2 hk Bleisaccharat von etwa 50 Proc. Wassergehalt auf 90° erwärmt. Das auf 20 bis 30° gekühlte Filtrat wird in einem Rührgefässe mit 10 hl zweifach normaler Alkalilauge (durch Aetzendmachen von Schlempekohle erhalten) und 5 hk basischem Bleicarbonat von etwa 30 Proc. Wassergehalt gemischt und nachdem die Masse krystallisirt ist, innerhalb 1 bis 2 Stunden weitere 25 hl Alkalilauge und 15 hk Bleicarbonat in etwa 4 Portionen zugelassen. Die anfängliche Krystallisation erfolgt um so schneller, je grösser der von einer früheren Operation im Rührgefässe gebliebene Rest ist. Die Lauge polarisirt o. Die weitere Verarbeitung des Bleisaccharates erfolgt in bekannter Art, die Verarbeitung der Lauge wie beschrieben. Die Saturation des ausgewaschenen Bleisaccharates braucht bei der Arbeit auf nassem Wege nicht ganz bis zu Ende geführt zu werden, da der Zucker des verbleibenden Bleisaccharates ja nicht verloren geht; gerade die letzten Theile Bleisaccharat erfordern aber bei der Saturation verhältnissmässig viel Kohlensäure und Saturationszeit. — Gelbes Bleioxyd und auch basisches Bleicarbonat lösen sich leicht und reichlich in Zuckerlösung, welche freies Alkali enthält, unter Bildung von löslichem Alkalibleisaccharat; aus einer solchen Lösung krystallisirt bei längerem Stehen und fast sofort beim Anrühren etwa $^2/_3$ des aufgenommenen Bleioxyds als schwerlösliches, alkalifreies Bleibisaccharat heraus, welches auch in alkalischer Zuckerlösung schwer löslich ist, während Alkalisaccharat gelöst bleibt. Das Bleibisaccharat entspricht in der Zusammensetzung dem Strontiumbisaccharat, enthält also auf 1 Mol. Zucker 2 Mol. PbO oder auf 1 Th. Zucker $^4/_3$ Th. Bleioxyd. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$2(C_{12}H_{22}O_{11}, PbO, NaOH) = (C_{22}H_{22}O_{11}, 2PbO) + (C_{12}H_{22}O_{11}, 2NaOH).$$

In dem Maasse, in dem sich das aufgenommene Bleioxyd in Form von schwerlöslichem Bleibisaccharat abscheidet und Alkalisaccharat zurückgebildet wird, kann dieses wiederum Bleioxyd oder Bleicarbonat in Form von Alkalibleisaccharat auflösen, welches wiederum nach obiger Gleichung in Bleibisaccharat und Alkalisaccharat zerfällt; dies setzt sich fort, so lange als Bleioxyd als solches vorhanden und Zucker in Lösung ist. Je schneller das Bleibisaccharat auskrystallisirt, um so schneller wird das Alkalisaccharat in Lösung gehen. Da die Krystallisationsgeschwindigkeit mit der Grösse der Ansatzfläche wächst, so wird sich der ganze Vorgang beschleunigen in dem Maasse, in welchem Bisaccharat bereits gebildet oder vorhanden ist. Eine andere irgendwie directe Wirkung zwischen dem bereits vorhandenen oder vorher zugegebenen Bleisaccharat einerseits und dem noch nicht gelösten Bleioxyd oder Bleicarbonat andererseits findet nicht statt, vielmehr stellt die Mischung dieser Substanzen lediglich ein Gemenge dar.

Das Wohl'sche Verfahren wird von C. Huck (D. Zucker. 1900, 594) gelobt, von B. Bethany (das. S. 639) getadelt.

Ausscheidung von Zucker durch Aetzkalk. A. Baermann (D. R. P. Nr. 113 788) lässt die zuckerhaltige Flüssigkeit bei

genügendem Druck und Gefälle durch besondere Eintrittsöffnungen, welche die Flüssigkeit in zusammenhängende Strahlen oder Schichten theilen, einen nach aussen abgeschlossenen Raum (den Reactionsraum) mit genügender Geschwindigkeit passiren, so dass die Strahlen oder Schichten eine Strecke lang diesen Raum durchströmen, bis sie die in der Stromrichtung gelegenen Ausflussöffnungen, welche selbst vom Strom kaum getroffen werden, erreichen und durch diese als geschlossene Schicht oder Strahl aus dem Reactionsraum mit der ihnen innewohnenden Geschwindigkeit wieder austreten. Durch diesen Vorgang wird ein auch gegen die ausserhalb liegende Flüssigkeit abgeschlossener Raum geschaffen, in welchem sich Flüssigkeit nicht aufzuhalten vermag, sondern welchen die Flüssigkeit nur in Strahlen oder Schichten rasch durchströmt, wodurch constant wechselnde, rasch strömende Flüssigkeitsoberflächen geschaffen werden, welche, da die Flüssigkeit innerhalb des Reactionsraumes in der Strömung nicht unterbrochen wird oder zur Ruhe gelangt, während des Aufenthaltes im Reactionsraum schaumfrei bleiben. Eine weitere Eigenthümlichkeit des Verfahrens besteht darin, dass feines Kalkmehl mit genügend grossen Mengen Luft gut vermischt, mittels Exhaustoren oder gleichwerthiger Einrichtungen als Kalkwind durch den Reactionsraum in geschlossenem Kreislauf circulirt, während gleichzeitig die zuckerhaltige Flüssigkeit denselben in der oben angegebenen Weise als Strahlen oder Schichten durcheilt, wobei die rasch wechselnden schaumfreien Flüssigkeitsoberflächen sich mit dem circulirenden Kalkwinde berühren und diesem Kalk entnehmen, welcher dem Luftstrom von dem Exhaustor immer wieder ersetzt wird. Eine bestimmte Flüssigkeitsmenge wird so oft durch den Reactionsraum, in welchem der Kalkwind stets circulirt, in der oben beschriebenen Art hindurchbefördert, bis aller Zucker als unlöslicher Zuckerkalk ausgefällt erscheint. — Bei der Ausfällung des Zuckers als Zuckerkalk in der beschriebenen Weise werden bei Verwendung mittlerer oder niederer Temperaturen Röhrenkühler oder andere zweckentsprechende, in die Circulationsleitung der Pumpe zwischen dieser und der die Flüssigkeitsstrahlen oder Schichten erzeugenden Vorrichtung eingeschaltet, um eine Veränderung der Temperatur der Zuckerflüssigkeit in dem Reactionsraum zu vermeiden. Anstatt der Kühlvorrichtung kann an derselben Stelle eine Vorrichtung zum Anwärmen der Flüssigkeit verwendet werden, um bei der Ausfällung von dreibasischem Zuckerkalk bei hohen Temperaturen die nothwendige Erwärmung der Flüssigkeit vor der jeweiligen Einbringung des Kalkes während der ganzen Verfahrensdauer bewirken zu können.

Melasseverarbeitung nach Steffen bespricht K. Cerny (Z. Böhmen 24, 386). Kalkmehl wird auf einem Transporteur in den Messapparat befördert. Aus diesem nimmt das Mehl ein Exhaustor auf, welcher es in Form einer Kalkstaub-Wolke zerstäubt, auf eine immer wieder neue Syrupschicht. Diese Reaction erfolgt in cylindrischen Gefässen, welche „Fäller“ heissen. Auf 300 hk Syrup genügen ihrer drei. Jeder Fäller ist mit einem Röhrenkühler und einer am unteren Theile

des Fällers angebrachten Centrifugalpumpe verbunden. Ist die Reaction in den Fällern beendet, d. h. ist das Trisaccharat gebildet, so wird es in die Schlammpumpe abgelassen, welche es in die Saccharatpressen treibt. Hier bilden sich etwa 70 mm starke Kuchen; das Gewicht des Saccharates aus einer Presse beträgt etwa 14 hk. An Rahmen sind 29 vorhanden. Für die Verarbeitung von 5000 hk Rübe oder etwa 300 hk Syrup genügen 5 Pressen. Das aus den Pressen kommende Saccharat kommt auf einen Schnecken-Transporteur, welcher dasselbe zerkleinert und gleichzeitig in ein Rührwerk befördert. Hier wird durch heisses Aussüsswasser von den ersten Schlammpressen oder durch saturirten Saft das Trisaccharat in Zucker und Calciumhydrat gespalten und Saccharatmilch erzeugt, welche sodann der I. Saturation anstatt Kalkmilch zugesetzt wird. Die Verdünnung der Melasse geschieht in 2 oder 3 Reserven. — Es sind folgende Umstände Bedingung für ein finanzielles Gelingen der Arbeit: a) Frischer, nichthydratisirter und trockener Kalk, daraus dann der allerfeinste Kalkstaub. b) Eine möglichst niedrige Temperatur, 10°, maximal 15 bis 17°. c) Eine Concentration der Zuckerlösung, enthaltend 6 bis 7° Zucker nach der Polarisation. — Zur Ausscheidung eignet sich am besten erschöpfte Melasse vom Quotienten 58 bis 62 Proc. Von einem abgewogenen Theil des Ablaufes werden etwa $^2/_3$ verdünnt und zwar zu Beginn der Arbeit mit kaltem Wasser, später mit weisser Lauge auf 13° Bg.; der Rest, also etwa $^1/_3$, wird auf 3 bis 4° Bg. verdünnt. Die so verdünnten Melasselösungen werden in die Fäller gebracht, wovon 2 für die Lösung von 13 Bg. verwendet werden und „schwarze“ heissen; der Fäller für die Lösung von 3 bis 4 Proc. Bg. wird der „weisse“ genannt. Dieses Verhältniss kann je nach der Menge der Abläufe und nach Umständen geändert werden. Sobald die verdünnte Melasse in den Fäller befördert wird, wird die Centrifugalpumpe in Gang gesetzt, welche den Syrup durch den Kühler in den oberen Theil des Fällers treibt, woselbst sich dünne Schichten aus ihm bilden; gleichzeitig zerstäubt der Exhaustor Kalkstaub auf diese dünnen Melasse-Schichten u. zw. plötzlich, so zwar, dass der Kalkstaub in den kürzesten Zeitintervallen immer wieder frische dünne Melasseschichten trifft. So geht der allerschnellste Oberflächenwechsel vor sich. Der Reactionsprocess ist vollendet u. zw. beim schwarzen Fäller in 20 bis 30 Minuten, beim weissen in 10 bis 15 Minuten. Diese Zeitdauer ist von der Feinheit des Kalkstaubes und der Reactionstemperatur abhängig. Letztere darf 16 bis 17° nicht überschreiten. Bei starkem Schäumen in den Fällern tritt Hydratisation des Kalkes ein und eine bestimmte Menge Kalk wird wirkungslos. Wenn in dem Saccharat eine grössere Menge Calciumhydrat vorhanden ist, so wird die Auswaschung des Saccharates eine ungenügende und es treten, wenn man reines Saccharat erzielen will, grössere Verluste an Laugen ein. Durch Ueberschuss und ungleiche Vertheilung des Kalkes wird eine Erhöhung der Temperatur bewirkt. Damit eine solche Hydratisation des Kalkes nicht eintrete, ist in den Fällern eine Einrichtung getroffen, welche in jedem

Stadium des Reactionsprocesses ermöglicht, dass immer eine gewisse Menge Kalk bis zur Beendigung des Processes in die innigste Berührung kommt mit dem überschüssigen Zucker. Auf diese Weise erhält man ein reines Saccharat vom Quotienten 92 bis 93 unter Verwendung von 80 bis 90 Th. Kalk auf 100 Th. Zucker. Bei feuchtem und griesigem Kalk erhöht sich diese Menge auf 100 bis 110 Proc. Bei den früheren mangelhaften Verstaubungs-Vorrichtungen wurden bis 200 Proc. Kalk verbraucht. Die Beendigung des Reactionsprocesses tritt meistens bei einer End-Alkalität in dem schwarzen und weissen Fäller von 0,7 bis 0,9 ein, welche durch Titration bestimmt wird. Die Anfangs-Alkalität ist beim schwarzen 0,7 bis 0,9, also gleich wie am Schlusse der Reaction; während der Fällung steigt sie auf 2,8 Proc., was etwa 8 Minuten dauert; dann geht sie rasch zurück. Ein Kennzeichen der Beendigung des Processes ist eine Alkalität von 0,7 bis 0,9. Der Inhalt eines Fällers wird in 2 Pressen von 30 Kammern bis zu $2^1/_2$ Atm. Druck eingetrieben und zwar bis etwa zu $^3/_4$ des Inhaltes der Kammern. Die Mutterlauge heisst schwarze Abfall-Lauge und hat durchschnittlich: $S = 5{,}3$, $P = 0{,}55$, $Q = 10$ bis 12, Alk. 0,6 bis 0,7 Proc. Hierauf werden die Pressen mit dem Inhalte des weissen bis zum Drucke von $5^1/_2$ Atm. nachgefüllt und ausgewaschen. Die Abläufe heissen weisse Laugen und werden zur Verdünnung des Syrups für die schwarzen verwendet. — Auf solche Art erhält man vom verarbeiteten Syrup etwa 300 Proc. Saccharat, welches 35 Proc. Trockensubstanz enthält. Dieselbe besteht aus 55 Proc. Zucker und 45 Proc. Kalk. — Es muss darauf geachtet werden, dass das Saccharat nicht lange im Fäller mit der Lauge in Berührung bleibe, da es sich leicht auflöst, was an der zunehmenden Concentration der Lauge zu erkennen ist. Das Saccharat zersetzt sich sehr leicht; diese Eigenschaft muss man stets im Auge behalten, und dürfen daher keine grossen Vorräthe Saccharat gemacht werden, sondern immer nur so viel, als bei der Saturation verarbeitet werden kann. — Bekanntlich zerfällt das Trisaccharat in heissem Safte sehr leicht in Calciumhydrat und Zucker. Das ausgeschiedene Calciumhydrat wird anstatt Kalkmilch bei der I. Saturation verwendet. Die Menge des Hydrates ist von der Menge des entstandenen Trisaccharates abhängig und diese wieder von der Menge der Abläufe, welche in die Separation genommen werden. Bei der Erzeugung von Granulated wird daher die Menge der Abläufe so geregelt, dass das sich bildende Trisaccharat so viel Saccharatkalk liefert, als zu der Saturation nothwendig ist. — Die Menge der Abläufe hat jeder Betriebsleiter in der Hand und man braucht dann bloss ein bestimmtes Verhältniss zwischen dem erzeugten Saccharat und dem Diffusionssafte einzuhalten. An Abläufen von der II. Füllmasse hat man $5^1/_2$ bis 6 Proc. von 100 Rüben von etwa 40 Bé. Dichte, dagegen an Abläufen von der III. Füllmasse um etwa 20 Proc. weniger, also bloss $4^1/_2$ bis 5 Proc. auf 100 Rübe zur Verwendung. Ob die Verarbeitung dieses oder jenes Ablaufes rentabler ist, wird von der Schnelligkeit der Krystallisation des III. Syrups und von der Ausbeute an III. Pro-

duct abhängen. Es ist jedoch klar, dass, wenn man den Ablauf von der II. Füllmasse, welcher 72 bis 73 Quotient hat, einkocht und eventuell durch Bewegung seine Krystallisation beschleunigt und wenn dieser Ablauf in 5 bis 7 Tagen 20 Proc. Zucker liefert, es vortheilhafter ist, erst die Abläufe von der III. Füllmasse mittels Separation zu verarbeiten. Ueberhaupt gilt der Grundsatz, dass, so lange man aus dem Syrup den Zucker in kurzer Zeit auskörnen kann, die Syrupe nicht der Separation zu unterziehen sind. Der durch Auskörnen gewonnene Zucker ist billiger und man hat nicht die Verluste wie bei der Separation. Wenn Abläufe von der III. Füllmasse verarbeitet werden, so wird der Saccharatkalk wohl kaum zur Saturation hinreichen und man muss Kalkmilch zugeben. Das gewonnene und ausgewaschene Saccharat wird aus den Pressen in einen Schneckentransporteur gebracht, welcher es in ein Rührwerk befördert, woselbst es mit Aussüsswasser von den ersten Schlammpressen oder mit Saft zu Saccharatmilch von 20 bis 25 Bé. Dichte angemacht wird; letztere wird der I. Saturation zugegeben. — Da die Bereitung der Saccharatmilch nicht mit Wasser geschieht, so kommen der Separation etwa 6 k Wasser (auf 100 k Rübe) zugute, welche sonst erhitzt und verdampft werden müssten. An Saccharatmilch wird dem Safte dem Volumen nach um etwa 50 Proc. mehr zugesetzt als Kalkmilch bei demselben procentischen Kalkzusatz. Die Wirkung der Saccharatmilch bei der Saturation ist genau dieselbe wie die der Kalkmilch. Schwierigkeiten gibt es da keine, nur macht sich ein etwas grösseres Schäumen während der Saturation bemerkbar, wodurch letztere um weniges verzögert wird. Dafür ist die Aussüssung des Schlammes eine viel leichtere und vollständigere, so dass bei derselben Menge Wasser der Schlamm aus der Separation auf die Hälfte des üblichen Zuckergehaltes ausgelaugt wird. — Die Zuckerverluste in den Abfalllaugen sind von der Menge der Abläufe abhängig, welche wiederum von der rationellen Arbeit bei der Trennung der Abläufe bei den Centrifugen bedingt ist, und ferner von der Menge und Beschaffenheit des verwendeten Kalkes. Je nach der Reinheit des Saccharates und der Auswaschung erhält man auf 100 Th. verarbeiteter Syrupe 450 bis 550 Proc. Laugen von 0,55 Proc. durchschnittlicher Polarisation; es ergibt sich demnach auf 100 Th. Syrup ein Zuckerverlust von 2,20 bis 2,75 Proc. Nachdem aber je nach der Qualität und Menge der Füllmasse und der gewissenhaften Deckarbeit 5 bis 6 Proc. Abläufe pr. 100 Rübe sich ergeben, betragen die Zuckerverluste auf 100 Rübe berechnet 0,11 bis 0,17 Proc. — Raffinose und ähnliche Substanzen, die sich durch die Rückgabe der Centrifugenabläufe und des weissen Ablaufes nach und nach in der ersten Füllmasse ansammeln, verursachen bis zu einer Menge von 2,5 Proc. im Syrup keinerlei Unannehmlichkeiten. Wenn jedoch ihre Menge 3,5 Proc. übersteigt, so muss die Melasse oder der Syrup durch Einkochen in Reserven aus dem Arbeitsprocess ausgeschaltet werden, so dass nur frisches Material in die Separation kommt. Durch diese Ausschaltung von stark raffinosehaltigem Syrup wird der Separation etwa 0,4 Proc.

Syrup, bei grösserer Vertrautheit mit dieser Arbeitsweise, wie es in Russland der Fall ist, bloss 0,3 Proc. Syrup, auf 100 Rübe gerechnet, entzogen. Stark raffinosehaltige erste Füllmasse lässt sich schwieriger eindicken, ist zäher und auch ihr Ablassen aus dem Vacuum dauert länger. Bei 5 Proc. Raffinose im Dicksaft nehmen die Krystalle des Zuckers eine mehr abgeplattete Form an. — Die Gewinnung von „Granulated“ aus Rübenfüllmasse in Verbindung mit dem Steffen'schen Verfahren ist nicht leicht und unterscheidet sich wesentlich von dem Raffinationsverfahren. Während hier die Sortirung der Abläufe von den Centrifugen in gewissen Grenzen und in grösseren Zeitintervallen geschieht, muss bei der Gewinnung von Granulated in Rohzuckerfabriken die Scheidung der Abläufe exact und gewissenhaft sowohl nach dem Quotienten als auch nach der absoluten Menge durchgeführt werden. Jegliche Mischung von schlechterem Ablauf mit besserem hat eine kleinere Ausbeute an Granulated im Gefolge und erschwert die Arbeit der Separation. Die erste Füllmasse wird bis auf etwa 6 Proc. Wasser eingekocht und in das Rührwerk abgelassen; von hier gelangt sie in die Centrifuge, die etwa 170 k Füllmasse aufnimmt. Der erste Ablauf ist grüner Syrup vom Quotienten etwa 82 Proc.; es resultiren davon 27 bis 28 k von 100 k Füllmasse. Nach 2 bis 3 Minuten wird Wasser durch ein Körting-Rohr unter Druck von 8 Atm. eingelassen, wodurch etwa 15 k eines mittleren Ablaufes vom Quotienten 86 Proc. gewonnen wird. Nach weiteren 3 Minuten wird mit Dampf 6 Minuten lang ausgedeckt und der Endablauf gewonnen, von dem auf 180 k Rübe 8 k vom Quotienten 92 Proc. resultiren. Der letzte Ablauf wird in den Dicksaft zurückgegeben, der erste und zweite dagegen auf II. Füllmasse eingekocht, deren Menge, auf 100 k ursprünglicher Füllmasse gerechnet, 33 bis 35 k beträgt. Die II. Füllmasse ergibt 45 bis 50 Proc. II. Zucker, welcher in den Dünnsaft eingetragen wird. Das Kochen der II. Füllmasse in besonderen Vacuen, in welchen die Bewegung der Masse durch entwässerten Dampf von geringerer Spannung unterhalten wird, dauert 36 Stunden. Der Ablauf von der II. Füllmasse vom Quotienten 70 bis 71 geht entweder in die Separation oder wird zu III. Füllmasse verkocht. Die Menge dieses Ablaufes beträgt auf 100 Rübe $5^1/_2$ bis 6 Proc. Durch die Rückgabe des Endablaufes, ferner des II. Zuckers und schliesslich des Saccharatsaftes in die Säfte erhält man bei der sechsten oder siebenten Tournirung, in welchem Stadium die Zuckerfabrik in vollem Betriebe ist, auf 100 k ursprünglicher Füllmasse 65 bis 75 k Rückfüllmasse, so dass aus je 100 k ursprünglicher Füllmasse 165 bis 175 k Gesammt-Füllmasse resultiren, aus welcher rund 50 Proc., d. s. 83 bis 88 k Sandzucker gewonnen werden. Auf die Rübe gerechnet erhält man um etwa 11 bis 12 k Füllmasse mehr. Bei den normalen 15 Proc. Füllmasse aus der Rübe würde man derart bei Gewinnung von Granulated 15 + 11 oder 15 + 12, also 26 bis 27 Proc. Gesammtfüllmasse und aus dieser 49 bis 52 Proc. Sand erzielen, was 12,7 bis 14,0 Proc., auf

Rübe gerechnet, entspricht und von der Centrifuge-Station sowie dem Vacuum abhängt. Aus diesen Angaben dürfte man in der Lage sein auszurechnen, dass aus 100 in der Rübe enthaltenem Zucker nach dem Verfahren von Steffen 91 Proc. Sand von 99,7 Proc. Pol. gewonnen werden.

Das Steffen'sche Verfahren hat nach H. Claassen (C. Zucker. 1900, 601) wenig Aussicht auf Erfolg. Wo man nach der allbekannten Art des Ausscheidungsverfahrens arbeitet und wo Wasser von 10° in genügender Menge zur Verfügung steht und Sorgfalt auf ein gutes Mahlen und Sichten des Kalkpulvers gelegt wird, erzielt man aus melasseähnlichen Syrupen ein Saccharat, welches Säfte von 92 Proc. Reinheit gibt, bei einer Urlaugenmenge von etwa 800 Proc. und 0,4 bis 0,5 Proc. Zuckergehalt und bei einem Kalkverbrauch von 70 bis 80 Th. auf 100 Melasse. Da die Melassemenge in einer auf Granulated arbeitenden Fabrik aber nur $3^1/_2$ bis 4 Proc. beträgt, so ist klar, dass man auf diese Weise mit wesentlich geringeren Unkosten und geringeren Verlusten denselben Erfolg erzielen kann. Sollte man aber selbst mehr Kalk gebrauchen, so macht das gar nichts aus, da man in der Scheidung zur Erzielung heller Säfte doch mit grösseren Kalkmengen arbeiten muss. Die neue Steffen'sche Ausscheidung bietet also in keiner Hinsicht irgend welche Vortheile vor der seit 15 Jahren üblichen. Man kann die einzelnen Operationen, welche das Wesen des Steffen'schen Verfahrens ausmachen, theilweise ebenso gut, theilweise aber besser, jedenfalls aber mit sehr viel geringeren Anlagekosten nach bekannten Verfahren ausüben. Diese Einzeloperationen zur Fabrikation von Granulated oder Weisszucker zu vereinigen, bietet keine Schwierigkeiten, einige Fabriken arbeiten schon seit langen Jahren in ganz ähnlicher Weise. Für Fabriken bietet bei den jetzigen hohen Melassepreisen und niedrigen Granulatedpreisen weder die Melasseentzuckerung, noch die Granulatedherstellung, noch beide zusammen Vortheile, welche zu einer Anlage im Werthe von 300 bis 400 000 Mk. für eine kleine Fabrik, bei grösseren Fabriken also im Werthe von mehr als 500 000 Mk. ermuthigen können.

Kosten des Melasseentzuckerungsverfahrens mittels Baryumhydroxysulfid betrugen nach H. R. Langen (Z. Zucker. 1900, 150) für 100 k Melasse bei einer Verarbeitung von 140 hk täglich:

1. Löhne und Gehälter			0,874 Mk.
2. Betriebskohlen			0,811
3. Schwerspath	26,84	Proc. auf Melasse	0,233
4. Reductionskohle	18,43	„ „ „	0,225
5. Generatorkohle	21,79	„ „ „	0,336
6. Materialverbrauch			0,042
7. Presstücher			0,233
		Gesammtkosten	2,754 Mk.

Die verarbeitete Masse hatte folgende Zusammensetzung:

Reaction gegen Lackmus	alkalisch
Directe Pol.	52,2
Inversionspol.	11,4
Zucker nach der Raff.-Formel	45,5
Organ. Nichtzucker incl. Raffinose	24,5
Asche	9,6
Wasser	20,4
Raffinose	3,6
Gesammtkalk	0,91

Wie bei jeder Barytmelasseentzuckerung, so wird auch bei diesem Verfahren der grössere Theil der Raffinose entfernt, aber es findet sich immerhin noch ein grosser Theil derselben in der gewonnenen Füllmasse.

Melasse als Futtermittel. Nach P. Hoppe (Z. Zucker. 1900, 713) ist es in Anbetracht der grossen Unterschiede in den Eigenschaften sowie in der Zusammensetzung verschiedener Melassen nöthig, der Beschaffenheit der Melasse mehr Aufmerksamkeit zuzuwenden, als es zur Zeit geschieht. Vor allem erscheint es aus hygienischen Gründen erforderlich, saure, d. h. in Zersetzung übergegangene Melassen nicht zu verwenden. Dasselbe gilt für die aus derartigen Melassen hergestellten Melassepräparate. Die in Mengen bis zu 5 k für Tag und Kopf verabreichte flüssige Melasse wurde nach Vermischen mit dem Kraftfutter und den Rüben von den Thieren regelmässig und sehr gern aufgenommen. Ein ungünstiger Einfluss auf die Verdauung der Thiere, insbesondere eine abführende Wirkung der Melasse wurde selbst bei sehr hoher Gabe (5 k für Tag und Kopf) der an Salzen reichen Melasse nicht beobachtet. Diese Melasse übte ferner, selbst in diesen grossen Mengen gegeben, keinen nachtheiligen Einfluss auf das Befinden einer im 7. Monate tragenden Kuh aus. Es scheint, dass die sonst beobachtete abführende Wirkung der Melasse nicht allein und nicht in der Hauptsache den in der Melasse enthaltenen Salzen zuzuschreiben ist, sondern dass vornehmlich die darin enthaltenen Saccharate, vor allem das Zuckerkali, purgirend wirken. Die Wirkung der Melassegabe äusserte sich bei den nicht tragenden Kühen allein rücksichtlich der Milchproduction. Eine Erhöhung des Lebendgewichts dieser Thiere trat dabei nicht ein, im Gegentheil, das Lebendgewicht nahm weniger zu, als bis dahin, bez. nahm ab. Anders verhielt sich die tragende Kuh. Bei dieser beeinflusste die Melasse nicht allein die Milchsecretion in günstiger Weise, sondern auch das Lebendgewicht. Die Melasse erwies sich als ein specifisch sehr günstig wirkendes Milchfutter. Der Grund dafür scheint weniger in dem Nährstoffgehalte der Melasse an sich, als in einer ihr eigenen Reizwirkung zu beruhen, die höchst wahrscheinlich von den Amidosubstanzen ausgeht. Das Melassefutter wirkte deutlich günstig auf die Milchmenge ein, der Gehalt der Milch an Fett wurde dagegen bei Gaben von 2 bis 4 k Melasse auf 1000 k Lebendgewicht in nicht sehr erheblichem Maasse ungünstig beeinflusst. Eine entschiedene Erniedrigung des Fettgehaltes der Milch bis zu 0,5 Proc. trat aber in Folge Verabreichung grosser

Gaben Melasse (5 k für Kopf und Tag) ein. Der procentische Stickstoffgehalt war in der Melassemilch im Allgemeinen eben so hoch wie in der Milch, die ohne Melasse erzeugt war. Die bei Melasse gewonnene frische Milch hatte eine höhere Acidität als die „Normalmilch". Jene säuerte, unter gleichen Verhältnissen aufbewahrt, schneller als diese. Der Geschmack der Melassemilch war fehlerfrei; das Gleiche gilt von der daraus gewonnenen Butter. Deren Beschaffenheit sowie das Verhalten des Rahmes beim Buttern blieb von der Melasse unbeeinflusst. Die Bekömmlichkeit der Melasse im getrockneten Zustande in Form von Melasseschnitzeln scheint besser zu sein als die der flüssigen Melasse. Die Melasseschnitzel erwiesen sich als ein vorzüglicher Ersatz für Futterrüben, denn sie bewährten sich nicht allein ausgezeichnet bei Milchvieh, sondern sie wirkten auch auf die Fleischproduction günstig ein.

Melasse-Torfmehlfutter wird nach M. Gonnermann (D. Zucker. 1900, 264) passend mit Oelsamenmehl gemischt verfüttert. — R. Woy (Z. öffentl. 1900, 202) bestimmt den Zuckergehalt gewichtsanalytisch.

Blutmelasse als Futtermittel untersuchte F. Strohmer (Oesterr. Zucker. 1900, 161). Nach Friderichsen wird Blut mit 25 Proc. Melasse gemischt von Kleie oder dgl. aufgesaugt und getrocknet. Hlawitschka mischt das Blut mit Futterstoffen, sterilisirt und setzt dann Melasse zu. Strohmer hat eine Reihe von Blutmelassefutterstoffen untersucht und hierbei gefunden:

	Blutmelasse nach Friderichsen Aufsaugungsmittel		Blutmelasse nach A. Hlawitschka Aufsaugungsmittel			
	Hafer und Kleie	Hafer	Grobe Weizenkleie	Kleie u. Biertreber	Rübenschnitte	Getrockn. Futterrüben
Wasser	13,30	9,58	7,33	8,51	8,53	8,03
Eiweiss	16,60	16,68	24,62	25,00	29,55	22,80
Nichteiweissartige Stickstoffsubstanz	3,12	—	3,32	2,88	3,51	2,01
Fett	1,10	—	1,04	0,14	0,22	0,09
Rohrzucker	15,60	18,60	7,50	12,90	16,69	41,70
Nicht näher bestimmte stickstofffreie Extractivstoffe	25,14	—	42,20	35,20	30,69	18,73
Rohfaser	18,60	—	7,02	9,77	6,24	3,65
Reinasche	5,71	5,30	6,10	5,35	4,44	2,76
Sand	0,83	—	0,87	0,25	0,13	0,23

Dessauer Melasseschlempe ist nach J. Schukow (Z. Zucker. 1900, 814) das eingedampfte letzte Product, welches in der Raffinerie nach Ausscheidung des Zuckers aus der Melasse mit Hilfe von Strontiumsaccharat erhalten wird. Die Schlempe, eine dichte, zähe, dunkelbraune Flüssigkeit, besass folgende Zusammensetzung:

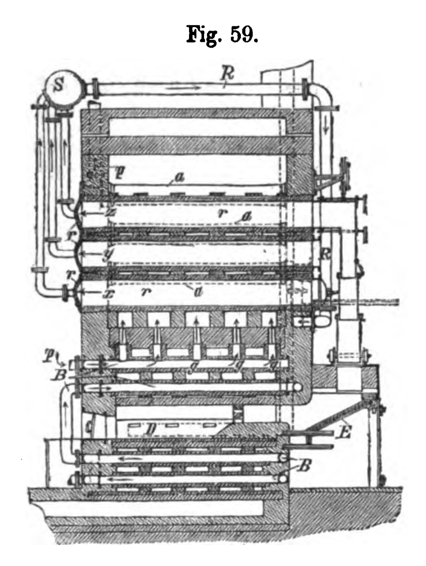
Specifisches Gewicht	1,3983
Directe Polarisation	+4,00°
Inversions-Polarisation J_{20} . .	+8,2°
Wasser	21,67 Proc.
Asche	28,80 „
Organischer Nichtzucker . . .	49,53 „
Alkalität	0,65 „ CaO

Nach der Inversion entstand mit Fehling'scher Lösung ein sehr geringer Niederschlag von Kupferoxydul. Die Rechtsdrehung der Schlempe rührt wahrscheinlich nicht von Saccharose, sondern von anderen optisch-activen Stoffen her, deren Natur fast unbekannt ist. 2 k Schlempe wurden mit 3 *l* Wasser verdünnt und in dieser Mischung wurden 800 g Strontiumhydrat aufgelöst. Die Lösung wurde mit 95° Alkohol gefällt, und die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wurde decantirt und am Wasserbad bis zum Syrup eingedampft. Die directe Polarisation des Syrups ergab $\pm$ 0 in Ventzkegraden, nach Clerget (bei Anwendung des halben Normalgewichtes) + 1,1° Ventzke. Die Bestimmung des Invertzuckers nach der Gewichtsmethode, falls vorher nicht mit Bleiessig geklärt worden war, ergab eine Menge von 0,02 Proc. Bei Klärung mit Bleiessig wurde noch weniger Kupferoxydul als Niederschlag erhalten, und die daraus berechnete Menge an Saccharose betrug 0,01 Proc. Es ist nun mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass dieser Niederschlag nicht von Invertzucker, sondern von anderen, auf die Fehling'sche Lösung wirkenden Stoffen herrührt. Eine directe Bestimmung des Invertzuckers ergab, auf Saccharose gerechnet, 35,19 Proc. Da diese Zahlen bei weitem nicht übereinstimmen, so muss man annehmen, dass entweder im Syrup noch andere auf den polarisirten Strahl wirkende Stoffe enthalten waren, oder aber dass die Substanz, welche nach der Inversion nach Clerget Linksdrehung gab, keine Saccharose, oder wenigstens nicht ausschliesslich Saccharose gewesen war. Das Filtrat wurde nach dem Ausscheiden der Glutaminsäure bis zum Syrup eingedampft, doch zeigte der Syrup keine Krystallisation mehr. 5 g dieses Syrups, auf 100 cc verdünnt, gaben in einer 200 mm-Röhre die Polarisation —0,7° Ventzke. 5 g desselben Syrups, nach Clerget behandelt, gaben in einer 200 mm-Röhre die Polarisation —1,8°. Die Bestimmung des Invertzuckers nach der Gewichtsmethode ergab, auf Saccharose gerechnet, 53,31 Proc.

Der Destillationsofen für Schlempe, in welchen noch ein Calcinirofen eingebaut ist, von A. Wenck (D. R. P. Nr. 108 724) hat den Zweck, den Destillationsvorgang so zu gestalten, dass erstens die erzeugte Schlempekohle als directes Brennmaterial, und zweitens die abgeschiedenen kohlenstoffhaltigen Gase, nachdem sie allen Stickstoff als Ammoniak abgegeben haben, als Heizmaterial für Generatorgasfeuer ausgenutzt werden. Der Ofen besteht aus liegenden Retorten *r* (Fig. 59 S. 342), in denen sich die eigentliche Trockendestillation vollzieht. Die dort entwickelten Gase ziehen durch die Rohre *x*, *y*, *z* nach einer Vorlage *S*, in welcher sie von Ammoniak befreit werden. Aus der Vorlage ziehen

die Gase durch Rohr *R* nach Zersetzungsrohren *a*, welche zwischen den Retorten liegen, und zwar so, dass sie gerade von den Stichflammen der Generatorgasfeuerung getroffen werden; der übrige Stickstoff wird in diesen Rohren noch in Ammoniak umgesetzt. Nachdem die Gase so von Ammoniak befreit sind, werden dieselben durch ein Rohr *p* nach der Generatorfeuerung *g*, welcher gleichzeitig durch ein Rohr *B* vorgewärmte Luft zugeführt wird, geleitet, in welcher sie sich entzünden und die Zersetzungsröhren *a* und die Retorten *r* erhitzen. Bei ihrem weiteren Abzug nach dem Fuchs werden sie noch zur Vorwärmung der Luftrohre *B* benutzt. Die in den Retorten erzeugte Kohle fällt durch eine besondere Vorrichtung auf einen Rost *E*, wo dieselbe einerseits als directes Heizmaterial für den Calcinirofen *D*, andererseits auch indirect zur Erhitzung der ganzen Ofenanlage ausgenutzt wird.

Fig. 59.



Untersuchungsverfahren. Zuckerbestimmung in Rüben. J. Kovar (Oesterr. Zucker. 1900, 182) empfiehlt die Wasserdigestionsmethode niemals uncontrolirt zu lassen, und im Falle dieselbe grössere Differenzen der Alkohol-Extraction gegenüber aufweisen sollte, die Alkohol-Digestion zu wählen, denn obwohl die letztere auch von dem wahren Zuckergehalt abweicht, so sind die durch dieselbe gewonnenen Daten je nach der Concentration des angewandten Alkohols gut corrigirbar (bei Alkohol von 85° T. Maximum 0,25, Minimum 0,05, im Mittel 0,10), während die Daten der wässerigen Digestion selbst bei an einem und demselben Tag untersuchten Rüben von dem wahren Zuckergehalt um äusserst divergirende Zahlen (0,20 bis 1,70 Proc.) abweichen können.

Rübenuntersuchung. K. Krause (Oesterr. Zucker. 1900, 486 u. 793) empfiehlt eine vereinfachte wässerige Digestion. — Rübenuntersuchungen von A. Herzfeld (Z. Zucker. 1900, 341).

Abhängigkeit der specifischen Drehung von der Temperatur. Nach O. Schönrock (Z. Zucker. 1900, 413) ist für nahezu normale Zuckerlösungen (d. h. angenähert von der Concentration c = 26) bei Temperaturen t zwischen 10 und 32°

$$[\alpha]_t^D = \frac{100\alpha_t^D}{l_t p d_t} = \frac{100\alpha_t^D}{l_t c_t} = [\alpha]_{20}^D - [\alpha]_{20}^D \, 0{,}000\,217\,(t - 20).$$

Einfluss der Temperatur auf die specifische Drehung der Saccharose. Nach F. G. Wiechmann (Z. Zucker. 1900, 902) ist unter den thatsächlichen Bedingungen der technischen Zuckeranalyse das specifische Drehungsvermögen der Saccharose constant.

Messvorrichtung für Saccharimeter von F. Martens (Oesterr. Zucker. 1900, 209).

Tabelle zur Ermittelung der den gewogenen Milligramm Kupferoxyd entsprechenden Kupfermenge berechnete A. Fernau (Oesterr. Zucker. 1900, 172).

Rohzuckeranalyse. Die betreffende Commission des internationalen Congresses in Paris beschloss:

Bei Ausführung der Polarisation von Zucker enthaltenden Substanzen sind nur Halbschattenapparate zu verwenden.

Der Apparat muss während der Beobachtung eine unverrückbare Lage besitzen und soweit von der Lichtquelle entfernt sein, dass das polarisirende Nicol durch dieselbe nicht erwärmt wird. Als Lichtquelle empfehlen sich Lampen mit intensiver Flamme.

Von der Richtigkeit des Apparates mittels richtiger Quarzplatten und von der Unveränderlichkeit des Lichts hat sich der Chemiker vor und nach der Beobachtung zu überzeugen, ebenso von der Richtigkeit der Gewichte, der Polarisationskolben, der Beobachtungsröhren und der Deckgläschen. (Zerkratzte Deckgläschen dürfen nicht verwendet werden.)

Man macht mehrere Ablesungen und nimmt daraus das Mittel, wählt aber nicht eine einzelne aus denselben aus.

Für Ausführung der Polarisation ist das ganze Normalgewicht zu 100 cc auszuwägen oder ein Vielfaches zu den entsprechenden Volumen.

Als Klär- und Entfärbungsmittel können verwendet werden: Bleiessig, bereitet nach der „Pharm. germ." (3 Th. Bleizucker, 1 Th. Bleiglätte, 10 Th. Wasser.) Scheibler's colloidale Thonerde. Concentrirte Alaunlösung. Knochenkohle und Entfärbungspulver sind unbedingt auszuschliessen.

Nach dem genauen Einstellen auf die Marke und dem Auswischen des Kölbchenhalses mit Filtrirpapier wird die gut durchschüttelte, geklärte Zuckerlösung auf ein trockenes, schnell filtrirendes Filter ihrer ganzen Menge nach aufgegossen. Die ersten Antheile des Filtrates werden weggeschüttet, und wird dann das Nachfolgende, welches vollkommen klar sein muss, zur Polarisation verwendet.

Für normale Rübenzucker ist für die Wasserbestimmung die Temperatur 105 bis 110° anzuwenden.

Für normale Rübenzucker sowie für Kolonialzucker gibt es keine Handelsmethode für die Wasserbestimmung.

Zur Ermittelung des Aschengehaltes in Rohzuckern ist die Veraschung nach der Scheibler'schen Methode unter Anwendung von reiner concentrirter Schwefelsäure vorzunehmen. Die Veraschung ist in Platinschalen mittels Platin- oder Thonmuffeln bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen (nicht über 750°).

Von dem ermittelten Gewichte der Sulfatasche sind 10 Proc. in Abzug zu bringen und der so corrigirte Aschengehalt in das Certifikat zu stellen.

Da nach den neuesten Untersuchungen die Alkalität der Rohzucker nicht immer einen Maassstab für die Haltbarkeit derselben gibt, so unterlässt es die Commission, bestimmte Vorschriften für die Ausführung dieser Untersuchungen in Vorschlag zu bringen.

Die Bestimmung des Invertzuckers in Rohzuckern ist nach der Methode A. Herzfeld's auszuführen.

Es wurden ferner folgende Resolutionen angenommen:

Die Commission erklärt, dass nur gut verschlossene Glasgefässe Gewähr für die Unveränderlichkeit der Proben bieten.

Behufs Erzielung richtiger Resultate ist es wünschenswerth, dass die Proben mindestens 200 g Substanz enthalten.

Das Vorkommen der methylirten Amine und die Trennung derselben bespricht Bresler (D. Zucker. 1900, 1593). Die Melasseschlempe, Abfallproduct der Melassebrennerei und der Melasseentzuckerung, enthält bei einem ungefähren spec. Gewichte von 1,05 neben 1 Proc. K_2O noch 0,3 bis 0,5 Proc. Stickstoff. Diese Lauge, in der Melassebrennerei „dünne Schlempe", in der Melasseentzuckerung „Elutionslauge" oder „braune Lauge" genannt, wird in Vacuumapparaten bis zu einem spec. Gewicht von 1,35 bis 1,45 eingedickt. Die Zusammensetzung einer solchen eingedickten Lauge ist:

29,10 Proc.	H_2O
17,40 „	Reinasche
53,50 „	org. Substanz

Zusammensetzung der Reinasche:

10,43 Proc.	K_2O
3,10 „	Na_2O
0,24 „	MgO
0,53 „	CaO
0,20 „	Fe_2O_3
0,37 „	SiO_2
0,08 „	P_2O_5
1,12 „	SO_3
1,35 „	Cl
17,42 Proc.	

Zusammensetzung der organischen Substanz:

26,16 Proc.	C
21,05 „	O
2,75 „	H
3,54 „	N
53,50 Proc.	

Auf Trockensubstanz:

24,55 Proc.	Reinasche
75,45 „	org. Substanz

Reinasche:

14,70 Proc.	K_2O
4,17 „	Na_2O
0,57 „	MgO
0,74 „	CaO
0,31 „	Fe_2O_3
0,51 „	SiO_2
0,11 „	P_2O_5
1,57 „	SO_3
1,84 „	Cl
24,52 Proc.	

Organische Substanz:

36,89	Proc.	C
29,68	„	O
3,88	„	H
5,00	„	N
75,45	Proc.	

Diese Laugen werden zur Herstellung von Schlempekohle im Calcinirofen verbrannt, wobei der Stickstoff unverwerthet verloren geht. Die verschiedenen Verfahren, welche vorgeschlagen worden sind, den Stickstoff der Melasseschlempe, deren Stickstoffgehalt ja ein relativ geringer ist, durch Vergasung derselben als hoch stickstoffprocentiges Product wie Ammoniakwasser oder Ammoniumsulfat zu verwerthen, dürften jedoch als gescheitert zu betrachten sein, denn bei allen im Betriebe durchgeführten Verfahren stellen sich neben anderen Uebelständen auch im Laufe des Fabrikbetriebes grössere, nicht zu vermeidende Stickstoffverluste ein; ausserdem ist noch das erhaltene Endproduct durch bei der Vergasung sich bildende Alkylamine stark verunreinigt. Diese Amine zeigen ein dem Ammoniak analoges Verhalten, gehen mit diesem vereint durch den gesammten Fabrikbetrieb und sind von Ammoniak nicht rationell zu trennen oder in dasselbe überzuführen. — Auf die analytischen Ausführungen sei verwiesen.

Bestimmung der scheinbaren und wirklichen Reinheit bei Syrupen und Füllmassen nach F. L. de Jongh (D. Zucker. 1900, 1369).

Formel zur Berechnung der Zusammensetzung von Syrupen in verschiedenen Sättigungsgraden bei verschiedenen Temperaturen nach H. Claassen (Z. Zucker. 1900, 290):

Es sei die Reinheit eines Syrups q, die Temperatur, bei welcher seine Sättigung berechnet werden soll, t, die Löslichkeitszahl für Zucker in reinen Lösungen (auf 1 Th. Wasser berechnet) bei dieser Temperatur l_t und der Sättigungscoëfficient des Syrups von der Reinheit q = c (d. i. die Zahl, welche angibt, wie viel Zucker auf 1 Th. Wasser im gesättigten Syrup mehr gelöst ist, als in reiner Lösung bei gleicher Temperatur). Auf 100 Th. Trockensubstanz enthält dieser Syrup q Th. Zucker. Auf q Th. Zucker müssten in reiner Lösung, welche bei t^0 gesättigt sein sollte, $\frac{q}{l_t}$ Th. Wasser kommen. Für den Syrup ist aber die Zahl l_t noch mit c zu multipliciren, so dass also auf q Th. Zucker, entsprechend 100 Th. Trockensubstanz, $\frac{q}{l_t \cdot c}$ Th. Wasser zugesetzt werden müssen, um einen bei t^0 gesättigten Syrup zu erhalten. Durch den Zusatz des Wassers zur Trockensubstanz erhöht sich das Gewicht auf $100 + \frac{q}{l_t \cdot c}$ und der Wassergehalt des Syrups W, ausgedrückt in Procenten, ist:

$$W = \frac{100 + \frac{q}{l_t c}}{100 + \frac{q}{l_t c}} = \frac{q}{l_t c + 0{,}01\, q}$$

Der procentische Zuckergehalt ist dann: Z = (100 — W) g.

Soll der Syrup statt gesättigt in bestimmter Weise übersättigt sein, so ist der Uebersättigungscoëfficient c noch in die Formel einzusetzen, indem der Coëfficient c damit multiplicirt wird. Der Wassergehalt eines übersättigten Syrups ist demnach

$$W = \frac{q}{l_t \cdot c . c_1 + 0{,}01\, q}$$

Zu diesen Formeln ist der Coëfficient c von grosser Wichtigkeit. Leider fehlt es bisher noch an eingehenden Versuchen, durch welche seine Höhe für Syrupe verschiedener Reinheit und Herstammung festgestellt werden muss. Nach den wenigen Versuchen, die man bisher anstellen konnte, kann man im Allgemeinen annehmen, dass

für Syrupe von 75 bis 80 Reinheit	c =	ungefähr	1,0 ist
„ „ „ 70 „ 75 „	c =	„	1,0 bis 1,05
„ „ „ 67 „ 70 „	c =	„	1,05 „ 1,0
„ „ „ 65 „ 67 „	c =	„	1,01 „ 1,15
„ „ „ 60 „ 65 „	c =	„	1,15 „ 1,20
„ „ unter 60 „	c =	„	1,3

Bestimmung der Zuckerarten bei Gegenwart von Dextrin nach A. **Bianchi** (Oesterr. Zucker. 1900, 515), — **Bestimmung des Invertzuckers** bei Anwesenheit von Saccharose nach H. **Pellet** (D. Zucker. 1900, 844).

Bestimmung des Zuckergehaltes in Melassefuttermitteln bespricht A. **Menzel** (D. Zucker. 1900, 552), G. **Bruhns** (das. S. 62) **Aschenbestimmung** in Melassen, Th. **Koydl** (Oesterr. Zucker. 1900, 403) die Inversion von Melassen.

Statistik.

Zucker-Gewinnung und -Besteuerung im deutschen Zollgebiet während des Betriebsjahres 1. August 1899 bis 31. Juli 1900.

In der ersten Tabelle sind die Betriebsergebnisse der Zuckerfabriken, welche in Rübenzuckerfabriken, Zuckerraffinerien und Melasse-Entzuckerungsanstalten unterschieden sind, zusammengestellt.

Die folgende Tabelle bezieht sich ausschliesslich auf die Zuckerfabriken mit **Rübenverarbeitung**, also die in der ersten Tabelle unter a aufgeführten Betriebe. Sie enthält einige Angaben über die maschinelle Einrichtung und die Arbeitszeit der Fabriken. Die gesammte Erzeugung der Fabriken an Rohzucker ist aus der vorigen Tabelle berechnet, indem die hier nachgewiesenen, als Einwurf u. s. w. verwendeten Zucker von den erzeugten Zuckermengen in Abzug gebracht, und hierauf die raffinirten und Consumzucker im Verhältniss von 9 : 10 auf Rohzucker umgerechnet worden sind.

Nachstehende Erläuterungen sind den **Angaben der Directiv-Behörden** entnommen. Die Zahl der im Betriebe gewesenen **Rübenzuckerfabriken** hat sich im Vergleich zum Vorjahr um 3 vermindert und zwar sind in der Provinz Sachsen 2, in Brandenburg und Anhalt je 1 Fabrik eingegangen, während in Bayern 1 Fabrik (zu Regensburg) neu in Betrieb gesetzt worden ist.

Was den technischen Betrieb der Rübenzuckerfabriken betrifft, so ist das Verfahren, die Abläufe des ersten Products nach Vermischung mit gewissen Chemikalien in den Fabrikbetrieb zurückzunehmen und mit den rohen Rübensäften zu verarbeiten, wieder vielfach angewendet worden. Ueber die Vortheilhaftigkeit dieses Verfahrens gehen jedoch die Ansichten immer noch auseinander; die Ausbeute am ersten Product wird zwar gesteigert, doch soll der gewonnene Zucker durch die immer wiederholte Zurückführung der Abläufe in die Rohsäfte an Güte und Haltbarkeit verlieren und wird von den Raffinerien als minderwerthig bezeichnet. Mehrere Fabriken haben die Reinigung der Abläufe nach dem Stentzel'schen Verfahren mit Erfolg vorgenommen. Das Verfahren, die Dicksäfte mit schwefliger Säure und Zink oder Zinkstaub zu reinigen, hat noch nicht ganz befriedigt, und auch mit der Reinigung der Säfte durch Elektrolyse sind die Versuche noch nicht abgeschlossen. Ferner sind Versuche gemacht worden mit der Entleerung der Diffuseure durch Luftdruck, der Regelung der Schnitzelauslaugung in den Diffuseuren auf mechanisch-elektrischem Wege, einem neuen Verfahren des Kochens im Vacuum, der Anwendung neuer Kiesfilter u. s. w.

Die Entzuckerung der Melasse ist in den Rübenzuckerfabriken nicht mehr von grosser Bedeutung, und auch die neuen Verfahren, bei denen die Melasse mit Baryt oder Bleisaccharat behandelt wird, haben erhebliche Fortschritte nicht gemacht. Diese Fabriken ziehen es vor, ihre Melasse, für die neuerdings wieder gute Preise bezahlt werden, entweder an die besonderen Entzuckerungsanstalten, an deren Gewinn sie vielfach betheiligt sind, abzugeben oder an Brennereien u. s. w. zu verkaufen oder auch selbst zu Viehfutter zu verarbeiten. Die grossen selbständigen Melasse-Entzuckerungsanstalten arbeiten alle mit dem Strontianverfahren und stellen in der Hauptsache Consumzucker her.

Das Rendement, d. h. die aus dem Rohzucker zu erzielende Ausbeute an Raffinade, wird jetzt allgemein wieder in der alten Weise berechnet, nämlich derart, dass von dem durch die Polarisation festgestellten Zuckergehalt die fünffache Menge der Asche abgezogen wird.

Der Preis des Rohzuckers wird unter Zugrundelegung eines bestimmten Rendements angesetzt, und dem vereinbarten Preise werden sodann für jedes überschiessende oder fehlende Procent, das im einzelnen Falle festgestellt wird, entsprechende Zu- oder Abschläge gemacht. Die Erstproducte werden auf der Grundlage von 88 Proc., die Nachproducte auf der Grundlage von 75 Proc. Rendement gehandelt.

Das Rendement des in den Rübenzuckerfabriken hergestellten I. Products betrug 88 bis 96 Proc., der Nachproducte 70 bis 92 Proc.

Die Melasse wird, soweit sie nicht zur Entzuckerung (vgl. oben) gelangt, zur Branntweinerzeugung, in kleineren Mengen auch in Farben-, Wichse- und Cichorienfabriken verwendet, ferner, und zwar in neuester Zeit zu einem recht erheblichen Theile, zur Viehfütterung. Dabei wird sie entweder unmittelbar in verdünntem Zustande dem Vieh zum übrigen Futter gereicht, oder nach Vermischung mit anderen Futtermitteln (Palmkernschrot, Palmkuchenmehl, Rapsmehl, Malzkeimen, Biertrebern, Kleie u. dgl.) verarbeitet, oder auch den Rübenschnitzeln zugesetzt und mit diesen getrocknet. Ferner wird die Melasse viel mit Torfmehl vermischt, das, obgleich es keine Nährstoffe enthält, doch ein gutes Viehfutter gibt, weil es grosse Mengen von Melasse aufzunehmen im Stande ist. Das Melassefutter soll sich auch als Heilmittel gegen Kolik bewährt haben und wird gegenwärtig auch bei der Kavallerie verwendet.

Der inländische Verbrauch von Zucker hat auch im Betriebsjahr 1899/1900 sich wieder recht beträchtlich gehoben. Die Vorschriften des Bundesrathsbeschlusses vom 20. April 1899 (Centralblatt für das Deutsche Reich S. 129), betreffend die Denaturirung von Zucker für Zwecke der Viehfütterung, haben dagegen eine bemerkenswerthe Wirkung noch nicht ausgeübt.

Zucker-Fabriken im Sinne des Gesetzes vom 27. Mai 1896 sind alle zur Herstellung krystallisirten aus Rüben

Verwaltungs-Bezirke	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	Es sind im Betriebsjahre 1899/1900				
		Rohe Rüben	Roh-zucker	Raffinirte Zucker	Zucker- im Ganzen	Hiervon der Osmose
						a) Rüben-
Ostpreussen	3	758 723	—	—	—	—
Westpreussen	19	7 473 059	—	—	6 935	—
Brandenburg	13	4 368 029	2 989	—	20 833	—
Pommern	12	5 679 667	179	—	—	—
Posen	20	12 884 529	—	—	15 675	—
Schlesien	59	15 195 479	633 810	1 700	23 941	10 905
Prov. Sachsen	116	34 248 354	142 883	1 588	1) 39 045	—
Schleswig-Holstein	3	378 928	—	—	—	—
Hannover	43	10 454 644	17 108	—	—	—
Westfalen	5	1 117 375	4	—	—	—
Hessen-Nassau	4	1 187 544	5 671	—	—	—
Rheinland	11	3 986 079	145 216	—	1) 97 906	—
Königreich Preussen	308	97 677 410	947 860	3 288	204 335	10 905
Bayern	3	1 175 220	2 500	—	—	—
Sachsen	4	1 217 621	35 272	233	—	—
Württemberg	4	938 073	128 939	42 098	—	—
Baden und Elsass-Lothringen	2) 2	616 282	129 747	132	84 810	—
Hessen	5	1 715 850	9 733	26	—	—
Mecklenburg	12	5 896 687	222	—	—	—
Thüringen	5	1 335 021	—	—	—	—
Braunschweig	32	7 611 630	6 425	90	1) 18 590	18 245
Anhalt	24	6 209 270	10 504	—	—	—
Zusammen 1899/1900	399	124 393 014	1 271 202	45 865	1) 307 735	29 150
Dagegen 1898/99	402	121 506 422	1 284 111	36 103	273 350	39 479
						b) Zucker-
Westpreussen und Pommern	3	—	1 907 827	398	—	—
Schlesien	2	—	328 107	—	—	—
Prov. Sachsen	9	—	3 894 851	—	—	—
Schleswig-Holstein	2	—	728 170	403	—	—
Hannover	2	—	19 342	—	—	—
Westfalen	2	—	19 584	—	—	—
Rheinland	9	—	635 618	14 493	—	—
Königreich Preussen	29	—	7 533 499	15 294	—	—
Bayern	3	—	830 240	—	—	—
Sachsen	2	—	12 880	32 011	—	—
Braunschweig	5	—	454 843	5 916	—	—
Hamburg	6	—	9 418	—	—	—
And. Bundesstaaten (Baden, Thüringen, Anhalt)	3	—	827 496	—	—	—
Zusammen 1899/1900	48	—	9 718 326	53 221	—	—
Dagegen 1898/99	49	—	9 611 445	44 223	—	—
						c) Melasse-Ent-
Königreich Preussen (Schles., Sachsen, Hannover)	3	—	55 635	—	1 173 588	—
Andere Bundesstaaten (Braunschweig, Thüringen, Anhalt)	3	—	26 826	85 935	1 142 529	—
Zusammen 1899/1900	6	—	82 461	85 935	2 316 117	—
Dagegen 1898/99	6	—	69 287	104 113	2 173 274	—
					Zucker-Fabriken	
Im deutschen Zollgebiet	453	124 393 014	11 071 989	185 021	1) 2 623 852	29 150
Dagegen im Vorjahre	457	121 506 422	10 964 848	184 439	2 546 624	39 479

1) Mittels anderer als der nachstehend genannten Verfahren wurden entzuckert in der Provinz Fabrik ist mit einer Zucker-Raffinerie und einer Melasse-Entzuckerungsanstalt verbunden. In früheren gegen die Raffinerie unter b) und die Melasse-Entzuckerungsanstalt unter c) aufgeführt worden. Eine Fabrik im Ganzen enthalten sind.

Rübenzuckers bestimmten Anstalten mit Ausnahme solcher, welche lediglich versteuerte Producte weiter bearbeiten.

verarbeitet worden			Es sind im Betriebsjahr 1899/1900 gewonnen worden				
Abläufe				Raffinirte und Consum-Zucker			
wurden entzuckert mittels							
der Elution und Fällung	der Ausscheidung	der Strontian-Verfahren	Rohzucker aller Producte	Krystall-zucker	granulirte Zucker	gemahlene Raffinaden und Melis	Zusammen (einschliessl. Kandis u. dgl.)
zucker-Fabriken.							
—	—	—	104 390	10	—	—	10
—	6 935	—	1 008 658	16 164	—	84	16 248
—	20 833	—	603 667	354	—	6 687	7 085
—	—	—	811 583	463	—	—	463
15 675	—	—	1 863 193	238	—	30 083	62 312
—	13 036	—	1 360 141	643	164 377	334 403	815 971
7 579	10 863	—	4 211 442	120 904	221 605	28 328	370 941
—	—	—	49 263	28	—	—	28
—	—	—	1 358 355	67 772	—	9 760	78 440
—	—	—	92 860	49 763	—	—	49 763
—	—	—	89 870	50 611	—	2 107	52 718
—	86 970	—	457 572	30 157	—	20 080	200 414
23 254	138 637	—	12 505 994	337 107	385 982	431 422	1 654 898
—	—	—	147 393	640	—	438	16 583
—	—	—	152 912	152	—	39 938	43 952
—	—	—	122 298	9 548	—	17 781	152 702
—	—	84 810	3 515	35 070	—	58 822	210 449
—	—	—	140 508	58 273	—	—	58 273
—	—	—	726 698	32 390	9 632	13 411	55 433
—	—	—	185 858	334	—	—	334
—	—	—	946 142	56 209	—	—	56 209
—	—	—	672 764	1 636	74 875	7 275	119 322
23 254	138 637	84 810	15 604 072	581 859	470 489	569 087	2 367 600
32 713	187 419	93 149	15 086 767	460 141	500 369	538 961	2 257 359
Raffinerien.							
—	—	—	4 089	—	1 064 147	338 392	1 704 823
—	—	—	2 050	—	9 939	70 558	290 664
—	—	—	35 932	40 379	1 652 280	712 309	3 507 843
—	—	—	780	27 245	245 109	173 485	644 488
—	—	—	—	—	—	—	17 509
—	—	—	—	—	16	—	17 829
—	—	—	—	123 274	99 070	75 994	562 884
—	—	—	42 751	190 898	3 070 561	1 370 738	6 746 040
—	—	—	—	115 778	—	122 736	811 196
—	—	—	—	—	—	2 739	41 569
—	—	—	4 251	19 998	65 432	149 485	417 990
—	—	—	—	—	—	—	7 404
—	—	—	—	48 893	311 709	176 348	744 804
—	—	—	47 002	375 567	3 447 702	1 822 041	8 768 998
—	—	—	57 619	339 951	3 496 812	1 574 846	8 642 432
zuckerungs-Anstalten.							
—	—	1 173 588	63 654	9 441	—	460 802	470 243
—	—	1 142 529	15 353	52 691	—	440 405	545 209
—	—	2 316 117	79 007	62 132	—	901 207	1 015 452
—	—	2 173 274	72 770	—	—	904 470	959 428
überhaupt.							
23 254	138 637	2 400 927	15 730 081	969 058	3 918 191	3 292 335	12 152 045
32 713	187 419	2 266 423	15 217 156	800 092	3 997 181	3 016 277	11 859 219

Sachsen 20 603, Rheinland 10 936, Braunschweig 345, im Ganzen 31 884 hk Melasse. — 2) Die badische
Jahren sind diese 3 Betriebe getrennt, d. h. unter a) nur die Rohzucker-Gewinnung dieser Fabrik, da-
derartige Trennung ist nicht mehr durchführbar, weshalb jetzt unter a) die Betriebsergebnisse dieser

Verarbeitung von Rüben zur Zuckergewinnung.

Verwaltungs-Bezirke	Zahl der Betriebe	Dampfmaschinen		Zahl der 12stündigen Arbeitsschichten	An Rüben wurden im Betriebsjahre 1899/1900 verarbeitet	An Rohzucker wurden gewonnen		Zur Darstellung von 1 k Rohzucker waren Rüben erforderlich
		Zahl	Pferdestärken		t	im Ganzen t	durchschnittlich aus 100 Th. Rüben	k
Ostpreussen	3	39	843	337	75 372	10 440	13,85	7,22
Westpreussen	19	283	7 277	2 698	747 306	102 671	13,74	7,28
Brandenburg	13	196	4 562	1 776	436 803	60 855	13,39	7,18
Pommern	12	199	5 793	1 672	567 967	81 192	14,30	7,00
Posen	20	366	12 100	2 995	1 283 453	193 243	15,06	6,64
Schlesien	59	766	18 632	8 048	1 519 548	213 108	14,02	7,13
Prov. Sachsen	116	1609	28 863	18 076	3 424 835	447 895	13,08	7,65
Schleswig-Holstein	3	31	641	292	37 893	4 929	13,01	7,69
Hannover	43	589	12 570	4 814	1 045 464	142 340	13,61	7,35
Westfalen	5	78	1 862	533	111 738	14 815	13,26	7,54
Hessen-Nassau	4	60	1 245	526	118 754	14 278	12,03	8,32
Rheinland	11	179	4 052	1 590	398 608	53 504	13,42	7,45
Königreich Preussen	308	4395	98 440	43 357	9 767 741	1 339 270	13,56	7,37
Bayern	3	37	1 780	496	117 522	16 326	13,89	7,20
Sachsen	4	61	1 370	526	121 762	16 622	13,65	7,33
Württemberg	4	52	1 230	589	93 807	11 625	12,39	8,07
Baden und Elsass-Lothringen	2	18	595	262	61 623	10 745	2) .	2) .
Hessen	5	52	2 239	776	171 585	19 549	11,39	8,78
Mecklenburg	12	176	4 649	1 697	589 669	78 807	13,36	7,48
Thüringen [1]	5	72	1 282	651	133 502	18 623	13,95	7,17
Braunschweig	32	427	8 199	4 017	761 163	100 207	13,16	7,60
Anhalt	24	355	6 565	3 960	620 927	79 484	12,80	7,81
Ueberhaupt im deutschen Zollgebiet 1899/1900	399	5645	126349	56 331	12 439 301	1 691 258	3) 13,58	3) 7,37
Dagegen 1898/99	402	5630	120465	56 621	12 150 642	1 627 072	4) 13,37	4) 7,48
Mithin 1899/1900 mehr	—	15	5 884	—	288 659	64 186	0,21	—
Mithin 1899/1900 weniger	3	—	—	290	—	—	—	0,11

1) Mit Allstedt und Oldisleben. — 2) Die badische Fabrik ist mit einer Raffinerie und Melasse-Entzuckerungsanstalt verbunden. Daher lässt sich die Zuckergewinnung aus den Rüben nicht berechnen (siehe die vorhergehende Tabelle Anm. 2). — 3) Ohne Baden und Elsass-Lothringen. — 4) Im Vorjahr war hier noch eine württembergische Fabrik ausser Betracht gelassen.

Grosshandelspreise von Zucker und Melasse im Betriebsjahre 1899/1900.

(Preise für Rohzucker ohne, für Raffinade mit Verbrauchsabgabe.)

Handels-Plätze und Sorten	1899					1900							Im Durchschnitt	
	Aug.	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.	Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	1899/1900	1898/1899
Rohzucker (88 Proc. Rendement) — 1 hk in Mark.														
Braunschweig; Korn- . .	—	20,90	20,18	20,01	20,12	20,58	21,54	21,94	23,00	23,76	24,00	—	21,60	21,95
Köln heller Korn- . . .	24,76	23,26	21,80	21,61	21,75	22,25	23,18	23,72	24,65	25,21	25,56	26,65	23,70	23,61
Magdeburg; I. Product, Korn-	—	21,23	20,18	20,01	20,07	20,53	21,51	21,96	22,98	23,55	23,92	24,80	21,89	21,95
Ohne Sack, netto Tara, 3 Monat Ziel.														
Raffinade — 1 hk in Mark.														
Braunschweig; ff. Melis (Brot-)	50,00	50,00	48,63	47,50	47,65	47,88	48,50	48,85	49,31	50,50	—	—	.	49,01
Köln; mit kleinen Etiquettes	53,25	53,06	52,13	50,50	50,50	50,65	51,75	51,87	52,37	54,00	56,90	57,20	52,85	51,93
Magdeburg; I. (Brot-) . .	50,00	50,00	47,83	47,19	47,00	47,25	47,88	48,20	49,12	50,50	56,70	57,00	49,89	48,82
Ohne Fass, Papier für Zucker.														
Melasse — 1 hk in Mark.														
Magdeburg; zu Brennzwecken	4,93	—	5,05	5,10	5,28	5,50	5,55	5,50	5,50	—	5,50	—	5,32	4,85
Ohne Tonne.														

Zahl, Einrichtung und Arbeitszeit der Rübenzuckerfabriken des Deutschen Zollgebiets, Gewinnung und Verarbeitung der Rüben.

Betriebsjahre (1880/81 1/9 bis 31/7) seit 1881/82 vom 1/8 bis 31/7	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben:		Von den Fabriken gewannen den Saft mittels		An Rüben wurden verarbeitet	In einer 12stündigen Arbeitsschicht wurden Rüben verarbeitet	Aus den verarbeiteten Rüben wurde gewonnen	Aus 100 Th. Rüben wurde gewonnen	Zur Darstellung von 1 k Rohzucker waren an Rüben erforderlich 1)
		Zahl	mit zusammen Pferdestärken	Diffusion	anderer Verfahren			Rohzucker aller Producte 1)	Rohzucker aller Producte 1)	
						hk	hk	hk		k
1880/81	333	2812	32 269	309	24	63 222 030	771	5 559 151	8,79	11,37
1884/85	408	4196	56 119	402	6	104 026 883	1072	11 230 303	10,79	9,26
1889/90	401	4509	63 753	398	3	98 226 352	1285	12 136 892	12,36	8,09
1890/91	406	4716	68 691	403	3	106 233 194	1342	12 844 853	12,09	8,27
1891/92	403	4879	73 211	400	3	94 880 022	1450	11 443 676	12,06	8,29
1892/93	401	5122	81 596	401	—	98 119 397	1574	11 718 430	11,94	8,37
1893/94	405	5256	87 421	405	—	106 443 515	1682	13 166 646	12,34	8,10
1894/95	405	5324	94 952	405	—	145 210 295	1811	17 668 051	12,15	8,23
1895/96	397	5320	97 977	397	—	116 728 164	1965	15 375 220	13,11	7,63
1896/97	399	5446	105 788	399	—	137 216 014	1996	17 388 846	12,66	7,90
1897/98	402	5563	114 211	402	—	136 978 915	2159	17 552 287	12,79	7,80
1898/99	402	5630	120 465	402	—	121 506 422	2146	16 270 718	13,37	7,48
1899/1900	399	5645	126 349	399	—	124 398 014	2208	16 912 576	13,58	7,37

1) Diese Berechnung bezieht sich nur auf die Fabriken, welche Rüben verarbeiten. Die Gesammtergebnisse aller Fabriken sind in nachstehender Tabelle (S. 354) dargestellt.

Ein- und Ausfuhr von Zucker (hk).

Betriebsjahre	Einfuhr				Ausfuhr				
	Raffinirter Zucker [1])	Rohzucker [2])	Syrup und zollpflichtige Melasse	Melasse z. Branntwein-Bereitung	Gegen Ausfuhrvergütung oder Zuschuss [3])			Zucker ohne Ausfuhr-Vergütung oder Zuschuss	Melasse und Syrup
					Rohzucker u. s. w.	Kandis- u. dgl. Zucker	Anderer harter Zucker		
1880/81	22 654	12 652	33 220	48 510	2 214 420	353 787	206 814	1 056	160 782
1884/85	12 643	20 668	33 372	2 816	5 537 931	760 154	318 852	403	650 618
1889/90	16 334	21 091	25 480	—	4 938 309	2 157 366	94 917	613	170 449
1890/91	27 607	36 940	21 302	—	4 882 404	2 305 483	52 106	318	421 632
1891/92	34 993	42 198	52 459	—	4 866 717	2 241 861	64 112	204	638 734
1892/93	10 054	9 370	4 755	—	4 247 447	2 646 924	59 149	7 386	1 006 593
1893/94	4 482	5 999	1 204	—	4 366 745	2 550 875	62 562	12 660	512 844
1894/95	4 482	7 330	2 682	—	6 096 626	3 792 808	124 357	11 400	435 158
1895/96	4 646	7 648	2 553	—	5 044 447	3 986 304	88 168	9 646	400 113
1896/97	7 805	6 653	1 528	—	7 606 571	4 051 143	211 906	9 802	260 450
1897/98	7 069	5 134	1 153	—	4 789 412	4 788 124	251 156	10 504	65 768
1898/99	7 107	4 106	1 052	—	4 996 026	4 367 852	198 265	10 889	68 621
1899/1900	7 431	4 132	1 118	—	4 859 346	4 174 078	212 198	5 646	48 593

1) Darunter bis 1887/88 (einschl.) auch Rohzucker von Nr. 19 des holländischen Standard und darüber. — 2) Bis 1887/88 (einschl.) nur Rohzucker unter Nr. 19 des holländischen Standard. — 3) Ueber die Gattung der hier aufgeführten Zucker vgl. § 3 des Gesetzes vom 26. Juni 1869 (B.-G.-Bl. S. 283).

Gewinnung, Einfuhr, Ausfuhr, Verbrauch und Abgabenertrag von Zucker.
(Mengen in hk = 100 k.)

Betriebsjahre	Zahl der			In diesen Betriebsanstalten wurde im Ganzen gewonnen in Rohzucker berechnet	Zur Herstellung von 1 hk Rohzucker waren durchschnittlich an Rüben erforderlich 1)	Einfuhr von Zucker aus dem Ausland in Rohzucker	Ausfuhr nach dem Ausland		Nach Abzug der Ausfuhr von der Gewinnung verbleiben für den inländischen Verbrauch in Rohzucker		Zum inländischen Verbrauch sind in den freien Verkehr gesetzt worden in Rohzucker gegen Entrichtung	
	Rübenzuckerfabriken	Zucker-Raffinerien	Melasse-Entzuckerungs-Anstalten				in Rohzucker berechnet	Syrup und Melasse	ohne Berücksichtigung der Einfuhr	mit Berücksichtigung der Einfuhr	der Verbrauchsabgabe	der Verbrauchsabgabe und des Eingangszolls *)
1890/91	406	52	7	13 362 214	7,95	79 318	7 502 265	421 632	5 859 949	5 939 267	5 160 205	5 239 523
1891/92	403	51	7	11 980 257	7,92	109 903	6 929 113	638 734	5 051 144	5 161 047	5 213 109	5 323 012
1892/93	401	58	7	12 308 347	7,97	23 154	7 261 581	1 006 593	5 046 766	5 069 920	5 551 728	5 574 882
1893/94	405	57	6	13 660 013	7,79	11 641	7 283 224	512 844	6 376 789	6 388 430	5 733 423	5 745 064
1894/95	405	56	6	18 279 735	7,94	13 784	10 460 432	435 158	7 819 303	7 833 087	6 137 203	6 150 987
1895/96	397	55	6	16 370 573	7,13	14 215	9 581 284	400 113	6 789 289	6 803 504	7 429 451	7 443 666
1896/97	399	51	6	18 212 232	7,53	15 325	12 375 214	260 450	5 837 018	5 852 343	5 603 495	5 618 820
1897/98	402	50	6	18 443 996	7,43	12 988	10 418 012	65 768	8 025 984	8 038 972	7 069 387	7 082 375
1898/99	402	49	6	17 224 291	7,05	12 003	10 102 977	68 621	7 121 314	7 133 317	7 558 980	7 570 983
1899/1900	399	48	6	17 954 785	6,93	12 389	9 761 645	48 593	8 193 140	8 205 529	8 490 645	8 503 034

1) Diese Berechnung umfasst die Gewinnung sämmtlicher Zuckerfabriken, während in Tabelle S. 352 die Rüben verarbeitenden Fabriken allein berücksichtigt sind.

*) In Consumzucker ausgedrückt: (ohne Abläufe)

Im Ganzen	hk	auf den Kopf k	Im Ganzen	hk	auf den Kopf k
1890/91	4 702 534	9,49	1895/96	6 688 596	11,09
1891/92	4 762 648	9,52	1896/97	5 050 780	
1892/93	5 013 194	9,88	1897/98	6 363 989	11,75
1893/94	5 166 300	10,08	1898/99	6 803 306	12,38
1894/95	5 526 947	10,68	1899/1900	7 640 445	13,68

Betriebsjahre	Bevölkerungs-Ziffer für die Mitte des Betriebsjahres (1. Februar)	Auf den Kopf der Bevölkerung entfallen in Rohzucker berechnet		Gesammter Abgaben-Ertrag					
		inländ. Zucker	inländ. und ausländ. Zucker	Materialsteuer, Verbrauchsabgabe (Zuckersteuer und Zuschlag) und zurückgezahlte Ausfuhrzuschüsse und Steuervergütungen	Zölle	Zusammen	Hiervon ab: Steuervergütungen und Ausfuhrzuschüsse	Bleibt Netto-Ertrag der Abgaben	Auf den Kopf der Bevölkerung
		k	k	1000 Mk.	1000 Mk.	1000 Mk.	1000 Mk.	1000 Mk.	Mk.
1890/91	49 728 000	10,38	10,54	151 859	2257	154 116	78 356	75 760	1,52
1891/92	50 292 000	10,37	10,58	143 515	3138	146 653	74 611	72 042	1,43
1892/93	50 753 000	10,94	10,98	85 971	695	86 666	34 451	52 215	1,03
1893/94	51 287 000	11,18	11,20	93 217	415	93 632	11 401	82 231	1,60
1894/95	51 817 000	11,84	11,87	100 228	524	100 752	15 038	85 714	1,65
1895/96	52 569 000	12,32 [1]	12,34 [1]	121 558	550	122 108	18 407	103 701	1,97
1896/97	53 254 000			111 946	510	112 456	25 562	86 894	1,63
1897/98	54 168 000	13,05	13,07	137 085	445	137 530	36 659	100 871	1,86
1898/99	54 938 000	13,76	13,78	143 644	416	144 060	34 827	109 233	1,99
1899/1900	55 835 000	15,21	15,23	159 565	429	159 994	33 270	126 724	2,27

1) Vor der Einführung des neuen Zuckersteuergesetzes am 1. August 1896 wurden grosse Mengen von Zucker in den freien Verkehr gesetzt, die erst im folgenden Betriebsjahre verbraucht worden sind. Bei Berechnung dieser Verhältnisszahlen sind daher die Betriebsjahre 1895/96 und 1896/97 zusammengefasst worden.

Zucker-Production und vorläufige Productions-Schätzungen.

(Nach D. Zucker. 1900.)

	1900/1901	1899/1900	1898/99	1897/98
Deutschland	1 789 000 t	1 791 300 t	1 722 400 t	1 844 400 t
Oesterreich.	1 033 200	1 098 600	1 042 000	821 700
Frankreich	990 900	918 500	782 000	773 200
Russland	894 300	897 800	755 000	719 900
Belgien	312 000	270 000	209 000	234 000
Holland	157 700	169 900	150 000	125 700
Schweden	106 000	81 300	60 000	88 000
Dänemark	48 000	41 000	—	—
Andere Länder	175 000	110 000	75 000	70 000
Europäischer Rübenzucker zusammen	5 506 100	5 378 400	4 795 400	4 676 900
Vereinigte Staaten Rübenzucker (W. & G.)	86 000	72 900	32 500	40 400
Rohrzuckerernten Willett & Gray	3 332 000	2 727 300	2 977 500	2 868 900
Zusammen	8 924 100 t	8 178 600 t	7 805 400 t	7 586 200 t

Zuckerverbrauch in Europa und den Vereinigten Staaten von Nordamerika.

(Nach Licht's Tabellen berechnet pro Kopf der Bevölkerung in k.)

Staaten	Einwohner 1899	$18^{98}/_{99}$	$18^{97}/_{98}$	$18^{96}/_{97}$	$18^{94}/_{95}$	$18^{92}/_{93}$	$18^{90}/_{91}$	$18^{88}/_{89}$
Deutschland . . .	55 000 000	13,94	13,71	11,91	12,15	12,12	10,85	8,30
Oesterreich-Ungarn .	45 780 000	8,29	8,09	8,26	8,99	7,52	6,80	5,90
Frankreich . . .	38 560 000	14,98	14,07	14,90	13,89	12,61	13,03	11,49
Russland	106 500 000	5,86	5,72	5,36	4,98	5,02	4,54	4,61
Holland	4 970 000	13,13	15,61	11,58	14,20	11,59	12,57	8,13
Belgien	6 560 000	10,51	10,47	10,47	10,21	9,86	9,81	9,62
Dänemark	2 360 000	21,67	22,15	21,59	20,60	19,49	18,61	17,38
Schweden und Norwegen	7 080 000	15,76	18,48	15,06	11,32	11,26	10,20	9,58
Italien	31 320 000	2,79	2,85	2,77	3,02	3,21	3,59	4,04
Rumänien	5 510 000	3,55	3,27	3,23	1,83	1,85	1,76	2,20
Spanien	18 200 000	5,56	3,67	4,28	6,21	5,66	4,24	4,01
Portugal u. Madeira	5 180 000	5,81	6,46	6,26	5,86	5,94	6,26	5,48
England	40 400 000	40,09	41,42	39,05	39,05	38,46	35,71	33,22
Bulgarien	3 314 000	2,98	2,51	3,01	4,86	3,24	1,88	1,80
Griechenland . . .	2 460 000	2,93	2,83	2,70	2,84	3,31	4,59	4,80
Serbien	2 370 000	2,32	2,14	2,16	1,82	1,98	3,98	2,15
Türkei	24 160 000	3,48	3,21	3,27	3,47	3,27	3,68	2,70
Schweiz	3 000 000	25,77	23,64	21,49	20,26	19,19	14,93	13,60
Europa	402 652 000	11,64	11,53	10,95	11,18	10,55	10,05	9,02
Nordamerika . . .	78 310 000	30,13	26,90	29,50	28,10	29,24	27,16	24,00
Insgesammt . . .	475 962 000	14,50	13,89	13,81	13,76	13,34	12,53	11,12

Oesterreichs Zuckererzeugung:

	Fertiggestellter Zucker (Bruttoerzeugung)	
	von mindestens	von unter
	99,5 Proc. Polarisation	
	hk	hk
A. Im Reichsrathe vertretene Königreiche und Länder.		
Oesterreich unter der Enns	164 162	31 445
Küstenland	—	—
Böhmen	4 259 597	3 940 440
Mähren	1 803 075	1 671 384
Schlesien	277 363	125 046
Galizien	15 686	68 427
Summe	6 519 883	5 836 742
B. Länder der ungarischen Krone	1 154 407	876 048
Zusammen	7 674 290	6 712 790
C. Bosnien und Herzegovina	14 625	3 664

Die Erzeugung von Rübenzucker in Italien, welche im J. 1898 bei einer Anzahl von 4 im Betriebe gewesenen Fabriken etwa 6000 bis 7000 t betragen hat, ist nach einem Bericht des Kaiserl. Generalconsuls in Genua in Folge der Inbetriebsetzung von neuen Fabriken auf mehr als 20000 t im Betriebsjahre 1899 zu schätzen. Italien deckt damit bereits mehr als $^1/_4$ seines gesammten Zuckerverbrauchs von etwa 80000 t durch einheimisches Erzeugniss. Inzwischen hat die Bewegung zur Gründung neuer Rohzuckerfabriken derartige Fortschritte gemacht, dass die Gesammtzahl aller Fabriken für das nächste Betriebsjahr auf mehr als 25 veranschlagt wird und der Zeitpunkt nahe erscheint, wo der gesammte Zuckerbedarf Italiens vom Inlande gedeckt wird. Man rechnet sogar bereits mit der Möglichkeit, dass im Hinblick auf die grosse Zahl der Neugründungen und auf die im Allgemeinen befriedigenden bisherigen Betriebsergebnisse in nicht zu ferner Zeit eine Ueberproduction und damit die Nothwendigkeit der Ausfuhr italienischen Zuckers auf den Weltmarkt eintreten könnte.

Rübenzuckerindustrie in Schweden:

Betriebsjahr	Anzahl der Fabriken	Mittlere Rübenverarbeitung einer Fabrik t	Rohzuckerausbeute in Proc. vom Rübengewicht
1894/95	17	36969	11,60
1895/96	18	31479	11,75
1896/97	19	46855	11,86
1897/98	19	37691	12,42
1898/99	19	25312	12,33

Rübenzuckerfabriken werden jetzt auch in Egypten errichtet und sollen aussichtsvoll sein (D. Zucker. 1900, 50).

Rohrzucker.

Die wirthschaftliche Bedeutung des Rohrzuckers im Vergleich zu Rübenzucker zeigt folgende Zusammenstellung von Willett & Gray über die

Zuckerproduction in den Jahren 1898/99 und 1899/1900.

Rohrzucker	1898/99	1899/1900 (Schätzung)
Amerika:		
Vereinigte Staaten:		
Louisiana	224 000 t	132 000 t
Portorico	53 825	50 000
Cuba (Production)	345 261	440 000
Trinidad (Export)	53 436	45 000
Barbados (Export)	42 000	35 000
Jamaika	27 000	27 000
Antigua, St. Kitts	22 000	22 000
Martinique (Export)	34 000	35 000
Guadeloupe	40 000	30 000
St. Croix	12 000	12 000
Haïti und San Domingo	50 000	55 000
Andere kleine Antillen	8 000	8 000
Mexico (Export)	2 000	2 000
Central-Amerika:		
Guatemala (Production)	11 000	12 000
San Salvador (Production)	4 500	5 000
Nicaragua (Production)	3 750	4 000
Costa Rica (Production)	750	1 000
Süd-Amerika:		
Britisch-Guyana (Export)	75 000	75 000
Holländisch-Guyana (Production) (Surinam)	6 000	6 000
Venezuela	—	—
Peru (Export)	110 000	100 000
Argentinische Republik (Production)	80 000	90 000
Brasilien (Production)	151 495	160 000
	1 372 261	1 346 000
Asien:		
Englisch-Indien (Export)	10 000	10 000
Siam (Production)	7 000	7 000
Java (Export)	689 281	650 000
Japan (Verbrauch 250 000 t, hauptsächlich von Auslandzucker)	—	—
Philippinen	76 000	70 000
China (grosser Verbrauch, hauptsächlich von Auslandzucker)	—	—
	782 281	737 000
Australien und Polynesien:		
Queensland	163 734	150 000
Neu-Südwales	30 000	30 000
Hawaï-Inseln	252 506	275 000
Fidji-Inseln (Export)	35 000	35 000
	481 240	490 000

Rohrzucker	1898/99	1899/1900 (Schätzung)
Afrika:		
Egypten (Production)	90 000 t	80 000 t
St. Mauritius und andere englische Besitzungen .	186 487	160 000
Réunion und andere französische Besitzungen .	37 781	35 000
	314 268	275 000
Europa:		
Spanien	8 000	8 000
Rohrzucker insgesammt	2 944 545	2 856 000
Europäischer Rübenzucker (Licht)	4 982 101	5 480 000
Amerikanischer Rübenzucker	32 471	95 000
Gesammtproduction	7 959 117 t	8 431 000 t

Anbau von Zuckerrohr. Auf die Uebersicht von W. Krüger (C. Zucker. 1900, 183 u. 928) sei verwiesen.

Verarbeitung des Zuckerrohres. Prinsen Geerligs (C. Zucker. 1900, 440) prüfte die Inversion des Rohrzuckers durch neutrale Salze bei Gegenwart von Glykose. Die Versuche beziehen sich auf Salze, welche für sich keine Inversion ausüben, wohl dagegen bei Gegenwart von Glykose. Der Einfluss der Concentration von Rohrzucker, Glykose und Salze, sowie die Erwärmungsdauer bildeten zunächst den Gegenstand der Untersuchung. Vier Versuchsreihen lieferten das Ergebniss, dass in erster Linie die Menge der Glykose, ferner aber die Erwärmungsdauer und der Salzgehalt auf die Inversion des Rohrzuckers von Einfluss sind. Waren zu diesen Versuchen Rohrzucker, Invertzucker und Kochsalzlösungen gebraucht und hatte sich gezeigt, dass ein Zusatz von kohlensaurem Kalk oder essigsaurem Natron zu diesen Lösungen die Inversion verringert, so ergaben weitere Versuche mit anderen Salzen (Chloride der Alkalien und alkalischen Erden), dass die Inversion durch die geringere oder grössere Zersetzbarkeit der Salze beeinflusst wird, und zwar so, dass die leichter zerlegbaren Salze (z. B. $MgCl_2$) stärker invertirend wirken als die schwerer sich umsetzenden (z. B. KCl). Weiterhin wurden verschiedene Kalisalze anorganischer und organischer Säuren auf ihr Inversionsvermögen geprüft. Ausser der Zersetzbarkeit der Salze kommt hierbei noch das verschiedene Inversionsvermögen der einzelnen Säuren in Betracht. Die organischen Säuren äusserten entweder keine oder im Falle des oxalsauren Salzes nur eine geringe Wirkung, während die anorganischen Salze viel kräftiger wirkten. Endlich wurde an Stelle von Glykose eine Reihe anderer Zuckerarten und zwar solche, die der Mono-, Di- und Trisaccharatenreihe angehören, in obiger Richtung untersucht. Die Wirkung der verschiedenen Zuckerarten war eine verschiedene; am stärksten wirkten die Monosaccharate, geringer war die Wirkung der mit reducirenden Eigenschaften versehenen Maltose (Disaccharat), während die Di- und Trisaccharate ohne reducirende Eigenschaften gänzlich ohne Wirkung blieben. Es ist daher wohl die Vermuthung gerechtfertigt, dass die aldehyd- oder ketonartige Natur der ersteren Zuckerarten die Veranlassung ist zur Bindung der Base der

Salze und dadurch zum Freiwerden der Säure, da die Zuckerarten, denen die Aldehyd- oder Ketongruppe fehlt, wirkungslos sind. Während Versuche mit Aldehyden wegen der Beschaffenheit der letzteren zu unbefriedigenden Ergebnissen führten, waren dieselben bei Alkoholen mit hohen Kochpunkten, die Neigung haben, sich mit Basen zu vereinigen, negativ, d. h. sie invertirten Zucker nicht. Da in Zuckerrohrsäften die organischen Säuren vorherrschen und ausserdem die Glykose bis zu den Nachproducten hin stark zurücktritt, wird man bei der Fabrikation bis zu und einschliesslich der ersten Producte keine Gefahr laufen, Zucker durch Inversion in Folge gleichzeitiger Anwesenheit von Glykose und anorganischen Salzen zu verlieren. Anders ist dies bei den Nachproducten, die in der Regel sauer und stark glykosehaltig sind. Hier geht bei längerem Erhitzen ausser durch die Säure sicherlich auch durch Wirkung der Salze Zucker durch Inversion verloren, und dadurch ist weiterhin ein Grund gegeben, so viel Zucker wie möglich als Hauptproduct zu gewinnen und wiederholtes Kochen von sehr glykose- und salzhaltigen Syrupen möglichst zu beschränken. — Weitere Versuche lassen es erklärlich erscheinen, dass im Verlaufe der Zeit die Glykose in den Melassen, da in den Syrupen Salze organischer Säuren bei hoher Temperatur längere Zeit auf die Glykose einwirken, nur eine sehr geringe Drehung nach links oder rechts besitzt und zwar ganz unabhängig davon, welche Glykose sich im Zuckerrohrsaft befand und wie viel Invertzucker sich während der Bearbeitung gebildet hat. Ferner wird durch die Veränderung des Drehungsvermögens die Thatsache erklärt, dass einige Zuckerrohrsäfte mit einer hohen scheinbaren Reinheit bereits während der Defecation in der Reinheit zurückgehen, weil ein Theil der polarisirenden Bestandtheile (Dextrose) dabei in Lävulose umgesetzt wird und also ein scheinbarer Zuckerverlust eintritt.

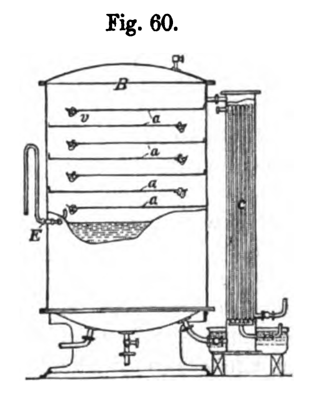
Die Zuckerfabrikation auf Cuba ist nach Oudin (J. sucre 41, 25) günstiger, als Paasche angegeben hat.

Hefe und Gährung.

Herstellung von reinen Hefen. Nach E. Barbet (D.R.P. Nr. 112 172) wird die Maische zunächst durch in Steigröhren *c* (Fig. 60) zugeleitete Pressluft emporgeleitet. Das Maisch- und Luftgemisch gelangt sodann in das Gefäss *B* und fällt dort auf über einander angeordnete Platten *a*, welche Gährungsbehälter von grosser Oberfläche und geringer Tiefe bilden. Am Rande der obersten Platte fliesst die Maische ab und gelangt von hier in den zweiten und aus diesem in den dritten Behälter u. s. f., so dass die reine Luft die flachen Gährungsbehälter vollständig bespülen kann; während die entwickelte Kohlensäure durch eine in dem unteren Theile des Gefässes *B* oberhalb der Maische angeordnete Röhre *E* beständig abgeleitet werden kann. Nach einer anderen Ausführungsform sind die einzelnen Platten *a* nach ihrer Mitte zu conisch gestaltet und sitzen mittels conischer Naben auf ent-

sprechend gestalteten Verdickungen der senkrecht durch den Behälter gehenden Welle derart, dass sämmtliche Platten gleichzeitig von ihren Sitzen abgehoben werden können, und die Hefe von sämmtlichen Behältern gleichzeitig abgelassen werden kann.

Fig. 60.



Hefepresssaft und Fällungsmittel. Nach A. und E. Buchner (Ber. deutsch. 1900, 266 u. 971) gelingt es durch Eintragen von frischem Hefepresssaft in ein Alkohol-Aether-Gemenge die festen Bestandtheile in trockenen Zustand überzuführen, ohne Einbusse an Gährkraft, d. h. ohne Verlust an wirksamer Zymase. Der von Alkohol und Aether befreite Niederschlag erwies sich zwar in Wasser nicht vollständig löslich, die trübe Flüssigkeit zeigte indess nach Zuckerzusatz gleichstarke Wirkung wie der ursprüngliche Saft.

Zymase aus getödteter Hefe. Nach E. Buchner (Ber. deutsch. 1900, 3307) wurden 150 g Hefe in einem Vacuumapparat $2^1/_2$ bis 4 Stunden bei Temperaturen von 35 bis 100° und 30 mm Druck getrocknet, hierauf durch vielstündiges Erhitzen im Wasserstoffstrom (8 Stunden auf 98 bis 100° oder 4 Stunden auf 102°, 5 Stunden auf 110° und 10 Stunden auf 110° oder endlich 8 Stunden auf 100 bis 101° und sodann 10 Stunden auf 110°) getödtet und, nachdem Controlversuche den sicheren Nachweis der Sterilität geliefert hatten, mit Sand und Kieselguhr unter Zusatz einer 10proc., wässerigen Glycerinlösung zerrieben. Die so erhaltene, teigförmige Masse lieferte in der hydraulischen Presse einen Saft, von dem 20 cc, versetzt mit 8 g Rohrzucker und etwas Thymol, bei 22° innerhalb 68 Stunden bei 5 verschiedenen Versuchen 0,31 bis 0,74 g Kohlendioxyd entwickelten. Demnach war $^1/_4$ bis $^1/_2$ des gährkräftigen Mittels, welches Presssaft aus frischer Unterhefe enthält, trotz dem Sterilisiren und trotz dem jedenfalls mit Verlusten verknüpften, darauf folgenden Extrahiren wieder in Lösung erhalten worden. Diese Versuche entscheiden völlig gegen die Annahme von lebenden Plasmastückchen als Träger der Gährkraft im Hefepresssaft, denn lebendes Protoplasma war in der sterilisirten Hefe überhaupt nicht mehr vorhanden.

Enzym oder Plasmatheorie. E. Buchner (das. S. 3311) wendet sich gegen die von A. Macfadyen, G. H. Morris und S. Rowland ausgesprochene Plasmatheorie (das. S. 2764).

Enzymbildung bei den Alkoholgährungspilzen ist nach A. Klöcker (C. Bakt. 1900, Nr. 8) einer der am meisten constanten Artcharakter.

Die Vermehrung der Hefen ohne Gährung bei beschränktem Luftzutritt ist nach A. Rosenstiehl (C. r. 130, 195) als

erwiesen zu betrachten. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich das Tannin oder eine analoge, durch Gelatine fällbare Substanz. Als sichere Thatsache aber ergibt sich jedenfalls aus den obigen Versuchen, dass von den beiden durch Pasteur festgestellten Activitätsäusserungen die Fähigkeit der Vermehrung zuletzt verschwindet, wenn man die Lebenskraft der Hefe abschwächt.

Hefeendotrypsin. Versuche von M. Hahn und L. Geret (Z. Biol. 1900, 117) führten zu folgenden Ergebnissen: Der aus den Hefezellen nach Zertrümmerung derselben mittels geeigneter Reibmethode durch hohen Druck ausgepresste Zellinhalt schliesst auch ein kräftig wirkendes, proteolytisches Enzym ein, welches nicht nur das reichlich vorhandene Eiweiss des Presssaftes selbst, sondern auch Eiweissstoffe zu hydratisiren vermag. Die stickstoffhaltigen Substanzen werden dabei in der Weise zerlegt, dass am Schlusse von dem Stickstoff der Verdauungsproducte ungefähr 30 Proc. auf die Basen und 70 Proc. auf die Amidosäuren vertheilt sind, im gleichen Verhältniss, wie diese Körper auch in dem vom Eiweiss befreiten frischen Presssafte gefunden werden. Die Xanthinkörper, welche in geringer Menge (50 bis 100 mg auf 100 cc Presssaft) auftreten, zeigen insofern ein interessantes Verhalten, als sie unter normalen Umständen nach der Verdauung noch in latenter Form vorhanden sind und nur durch Kochen mit einigen Säuren manifest werden. Bei Gasdurchleitung (ausser Kohlensäure) zu Anfang der Verdauung und beim Evacuiren des Saftes während der ganzen Dauer der Proteolyse werden die Xanthinkörper direct fällbar. Die Wirkung dieser Behandlung muss zurückgeführt werden auf Entfernung der in Folge der Hydratationsvorgänge auftretenden Kohlensäure. Doch bleibt die Möglichkeit bestehen, dass ausser der Kohlensäure noch andere chemische Substanzen oder physikalische Bedingungen eine Latenz der Xanthinkörper zur Folge haben können. Der grösstentheils organisch gebundene Phosphor wird bei der Digestion zu $^4/_5$ bis $^5/_6$ in Phosphorsäure übergeführt und zwar kann der grösste Theil schon nach einstündiger Digestion bei 37° in dieser Form nachgewiesen werden. Die Menge der Schwefelsäure, deren Schwefel in frischem Presssaft $^1/_4$ des Gesammtschwefels beträgt, steigt nur unwesentlich an. Albumosen treten während des ganzen Spaltungsprocesses nur vorübergehend in geringer Menge auf; echtes Pepton ist auch intermediär nicht nachzuweisen; ebensowenig ist Pepton unter normalen Umständen in der Hefe zu finden. Das Optimum der Temperatur für die Wirksamkeit des Enzyms findet sich zwischen 40° und 45°. Die Tödtungstemperatur wird durch 60° erreicht. Die Dauer der Wirksamkeit beträgt bei 37° nur 9 bis 15 Tage. Zufuhr von Sauerstoff wirkt eher fördernd als nachtheilig auf die Proteolyse ein. Antiseptica wirken bei Zusatz der gewöhnlich gebrauchten Mengen nicht hemmend, ausgenommen Sublimat und Phenol. Blausäure hebt die Wirkung des Enzyms nicht auf, übt aber, in grösserer Menge zugesetzt, einen geringen nachtheiligen Einfluss aus. Neutralsalze wirken, auch in concentrirter Lösung, begünstigend.

Glycerin und Rohrzucker bei höherer Concentration hemmend. Säuren begünstigen die Wirkung des Enzyms; das Optimum entspricht 0,2 Proc. Salzsäure. Alkalien üben schon durch Neutralisation des schwach sauren Presssaftes einen stark nachtheiligen Einfluss aus. Alkohol wirkt bei 5 Proc. schon nachtheilig, ebenso ist die Verdauung eines im Vacuum concentrirten Presssaftes gehemmt. — Das proteolytische Enzym der Hefe stellt einen neuen Typus der Verdauungsenzyme insofern dar, als es bezüglich der nöthigen Reaction den peptischen, in Beziehung auf die Verdauungsproducte den tryptischen Enzymen entspricht, in seinem Verhalten gegen die Peptone aber mit keinem der bekannten Enzyme übereinstimmt. Das Enzym lässt sich in verhältnissmässig reinem Zustande isoliren und dann nur mehr mit Alkohol, Bleiacetat, Mercurinitrat und Mercurichlorid fällen, ist coagulirbar, gibt aber keine Millon'sche und keine Biuretreaction. Es ist nicht dialysirbar. Das proteolytische Enzym ist, vermuthlich in Form eines Zymogens, unter allen Umständen in den Hefezellen enthalten; das Enzym kann aber von normalen Zellen zum Zweck der Nutzbarmachung (Peptonisirung) extracellulär colloidaler Eiweissstoffe nicht secernirt werden; es gelangt auf diesen nur zur Wirkung, wenn es durch ein in bestimmter Weise erfolgtes Absterben der Hefe gebildet wird, und nach dem Tode derselben austreten kann. Auch Will's Versuchen muss diese Annahme aufrecht erhalten werden und steht in vollem Einklang mit dessen Versuchsergebnissen. — Im normalen Plasma erscheint aus dem Zymogen continuirlich durch Säurezutritt proteolytisches Enzym gebildet zu werden. Dies bewerkstelligt in minimaler Menge und in einer durch chemische und physikalische Eigenschaften des Plasmas sehr gemässigten Weise die intracellulären „Desassimilationsvorgänge", den continuirlichen Abbau des Hefeplasmas, dessen Verhältniss zum Aufbau wiederum abhängig ist von der Menge der gebotenen Nahrungs- und Energiequellen und dem Alter der Zellen. — Wie im Hefeplasma sind höchst wahrscheinlich in einer grossen Zahl, wenn nicht in allen pflanzlichen und thierischen Zellen, proteolytische Enzyme z. Th. nur in der Form von Zymogenen vorhanden, die für die Desassimilationsvorgänge der pflanzlichen und thierischen Organismen eine wichtige Rolle spielen, aber auch bei pathologischen Processen zur Wirkung kommen (Necrose). Für diese Enzyme, welche intracellulär zu wirken bestimmt sind, möchten Verff. den Namen Endoenzyme vorschlagen und im Besonderen das proteolytische Enzym der Hefe als Hefeendotrypsin bezeichnen.

Selbstgährung der Hefe. Nach J. C. Lintner (C. Bakt. 5, 793) ist die bisherige Anschauung, nach welcher die Selbstgährung als eine Art intermolecularer Athmung aufgefasst und als ein biologischer Vorgang betrachtet wird, durch welchen für die Lebensvorgänge verwendbare Stoffe frei gemacht werden, auch heute noch die natürlichere.

Zur Vermehrung verschiedener Hefearten für wissenschaftliche Untersuchungen empfiehlt D. P. Hoyer (Z. Bierbr. 1900, 37) eine Oberflächencultur.

Glykogen in der Hefenzelle. R. Meissner (C. Bakt. 1900, 517) sieht in dem Glykogen einen transitorischen Reservestoff, der die Zelle befähigt, immer neue Zuckermengen anzuziehen und diese in Gährung zu setzen, was in dem Concurrenzkampf mit den anderen Organismen von Bedeutung ist.

Gährversuche mit verschiedenen Hefen- und Zuckerarten von P. Lindner (W. Brauer. 1900, 746). — Untersuchungen einiger obergähriger Brauereibetriebshefen von Neumann (das. S. 557); — desgl. Weissbierhefe (das. S. 581).

Gerbstoffreactionen an Hefezellen aus gehopfter Würze. H. Will (Z. Brauw. 1900, 325), ist auf Grund seiner eingehenden Beobachtungen zu dem Schluss gekommen, dass die in frisch geimpften Würzeculturen neu gebildeten, lebenden Hefezellen in keinem Stadium im Zellinhalt weder mit den Eisensalzen noch mit der Goldchloridlösung eine Gerbstoffreaction zeigen.

Spaltpilzgährungen. Nach O. Emmerling (Ber. deutsch. 1900, 2477) bildet sich bei Einwirkung von Bacillus lactis aërogenes auf Milchzucker keine Milchsäure, sondern Essigsäure, Kohlensäure, Wasserstoff und Methan, daneben aber auch beträchtliche Mengen Bernsteinsäure. Wird Glukose vergohren, so entsteht keine Bernsteinsäure oder nur in Spuren, dagegen neben viel Essigsäure auch Milchsäure. Mannit wird zu flüchtigen Säuren und viel Bernsteinsäure vergohren, daneben bilden sich aber noch, und zwar im Gegensatz zum Milchzucker und der Glukose, erhebliche Mengen Alkohol. Alle diese Gährungen gehen nie bis zu Ende; nach verhältnissmässig kurzer Zeit hört die Gährung auf, wenn noch erhebliche Mengen des Gährmaterials unverändert sind.

Bildung der Bakteriensporen nach Mühlschlegel (C. Bakt. 1900, 65).

Saccharomyces anomalus untersuchte L. Steuber (W. Brauer. 1900, 3). Darnach vergährt S. anomalus I 10proc. Lösungen von Saccharose, Dextrose und Lävulose vollständig. S. anomalus I vergährt keine Maltose, vermag aber sehr lange in Maltoselösung zu vegetiren. Er vegetirt in Laktose und Galaktose, ist aber nicht im Stande, diese Zuckerarten zu vergähren. Er bildet in diesen Nährflüssigkeiten nur Spuren von Alkohol. — S. anomalus I bildet in Zuckerlösungen, die er zu vergähren vermag, reichlich Essigäther und Essigsäure neben etwas Buttersäure. Die Oberflächenhäute sind anfangs kreideweiss, später gelblich. Gehopfte Bierwürze wird durch S. anomalus I nach längerer Vegetation merklich entfärbt.

Glycerinbildung während der alkoholischen Gährung. Lässt man nach J. Laborde (C. r. 129, 344) einen weissen Traubenmost mit einem Gehalt von 180 g Zucker im Liter durch verschiedene Hefenarten gähren, so schwankt die Menge des gebildeten Glycerins auf 100 g zersetzten Zuckers zwischen 2,5 und 7,75 g. Die Mehrzahl der Hefen gibt eine mittlere Zahl von 3 Proc. Glycerin. Die Production von Glycerin scheint im umgekehrten Verhältniss zur Activität der Hefe zu

stehen. Die Menge des gebildeten Glycerins wächst mit der Concentration der Zuckerlösung, ferner mit der Zunahme der natürlichen Acidität durch Zusatz von Weinsäure, desgleichen mit der Temperatur; sie kann im letzteren Fall bei gewissen Hefen zwischen 15 und 35° um das Doppelte zunehmen. Unter den verschiedenen Zuckern, die durch eine und dieselbe Hefe in Gährung versetzt werden, finden sich solche, die verschiedene Mengen von Glycerin produciren. So geben Galaktose und invertirte Laktose mit einer Weinhefe 3,15 Proc., hingegen Glukose, Lävulose, Saccharose und Maltose gleichmässig 2,45 Proc. Glycerin. Bei anderen Hefen, z. B. einer Bierhefe, steht Maltose hinter Glukose, Lävulose oder Saccharose zurück, die Glycerinmenge differirte zwischen 2,27 und 2,84 Proc. Mit einer sehr activen Laktosehefe lieferte der invertirte Zucker 3,16 und die Laktose nur 1,75 Proc. Glycerin.

Veränderung des Volums von Zuckerlösungen durch Gährung. Nach Stern (J. Chemical 1900 Nr. 2) ist die stärkere Contraction des Volumens bei der Vergährung der Maltose offenbar auf die Volumverminderung zurückzuführen, welche durch die Umwandlung der Maltose in Dextrose bewirkt wird. Schaltet man diese aus, dann ist die Volumverminderung einer 10proc. Lösung durch die Gährung sehr klein (geringer als 0,1 Proc.), bei einer 15proc. Lösung etwa 0,1 Proc., bei einer 20proc. Lösung wahrscheinlich zwischen 0,2 und 0,3 Proc.

Zur Physik der Gährung. Versuche von E. Prior und H. Schulze wurden in der Weise angestellt, dass man eine bestimmte Anzahl Zellen in der Nürnberger Hefe A, welche vorher innerhalb 24 Stunden in steriler Bierwürze gezüchtet worden waren, in Lösungen, welche in 100 cc 7,28 g Glukose, bez. 7,56 g Fructose und gleiche Mengen Hefewasser enthielten, einsäte und die in gewissen Zeitabschnitten bei 25° vergohrenen Zuckermengen und die entstandenen Hefezellen bestimmte. Für je 1 Cubikmillimeter wurden 20 Zellen ausgesät.

100 cc enthielten 7,28 g Glukose.

Gährdauer in Tagen	2	4	6	8	12	20
Vorhandene Glukose	5,67	3,59	2,55	2,17	1,40	—
Vergohrene Glukose	1,61	3,69	4,73	5,11	5,88	7,28
Alkohol g	0,80	1,83	2,26	2,50	2,93	3,58
Anzahl der Hefezellen	33 400	36 532	40 580	42 660	44 360	47 960
Vermehrung	1 670	1 826	2 029	2 133	2 218	2 398
1 Million Zellen haben vergohren mg Glukose	0,48	1,00	1,17	1,20	1,33	1,52

100 cc enthielten 7,56 g Fructose.

Gährdauer in Tagen	2	4	6	8	10	12	24
Vorhandene Fructose	6,33	5,22	4,60	3,47	2,86	2,23	—
Vergohrene Fructose	1,23	2,34	2,96	4,09	4,70	5,33	7,56
Alkohol g	0,60	1,16	1,40	1,90	2,20	2,64	3,71
Anzahl der Hefezellen	27 920	37 120	40 000	46 400	46 800	47 120	48 240
Vermehrung	1 396	1 856	2 000	2 320	2 340	2 356	2 412
1 Million Zellen haben vergohren mg Fructose	0,44	0,63	0,74	0,88	1,00	1,10	1,54

Daraus geht hervor, dass sowohl die vergohrenen absoluten Mengen Glukose als auch die von jeder Zelle vergohrenen Glukosemengen grösser sind als die in derselben Zeit vergohrene Menge Fructose.

Einfluss der Kohlensäure auf die Gährung. Nach H. Ortloff (B. Brauer. 1900, 4) übt die Kohlensäure auf das Inversionsvermögen bei den einzelnen Hefearten theilweise einen etwas fördernden, theilweise auch einen etwas hemmenden Einfluss aus. Durch die Kohlensäure wird die Vergährung der Dextrose anscheinend erschwert. Bei der Gährung im Kohlensäurestrom wird weniger Alkohol gebildet, und zwar nicht nur als absolute Quantität, sondern auch im Vergleich zu den vergohrenen Rohrzuckermengen. Auch auf die Säurebildung übt die Kohlensäure weder einen ausschliesslich fördernden, noch einen ausschliesslich hemmenden Einfluss aus. Die Vermehrungsenergie der Zellen wird durch die Kohlensäure etwas gehemmt. Ebenso wird das Vermehrungsvermögen durch die Kohlensäure gehemmt. Auch die Gährungsenergie wird durch die Kohlensäure gehemmt. Dagegen wird das Gährungsvermögen in fast allen Fällen durch die Kohlensäure bedeutend erhöht. Die einzelne Zelle bildet im Kohlensäurestrom fast durchweg mehr Alkohol als bei gewöhnlicher Gährung. Ebenso wird bei der Gährung im Kohlensäurestrom durch die einzelne Zelle mehr Säure gebildet, als bei der gewöhnlichen Gährung.

Untersuchung von Presshefe. Nach Langfurth (Z. angew. 1900, 1256) liefern die deutschen Presshefefabriken jährlich 21 000 t Presshefen. Zur Herstellung der Getreidepresshefe sind zwei Verfahren gebräuchlich: die Herstellung der sog. Wiener Hefe nach dem alten Verfahren, wobei die Mutterhefe direct der verzuckerten und gesäuerten Maische zugesetzt und die an die Oberfläche steigende Hefe, nach vollendeter Gährung der Bottiche, abgeschöpft, gesiebt, gewaschen und gepresst wird. Die Wiener Hefe bedingt den höchsten Preis und wird besonders in grossen Mengen nach England ausgeführt. Sie geht nicht so schnell an wie die Lufthefe, die Gährung ist aber sehr anhaltend und gibt das grösste Gebäck. Das zweite Verfahren, die Herstellung der sog. Lufthefe, gibt weit grössere Ausbeuten, die Lufthefe geht schneller an, die Gährung ist aber nicht so andauernd wie bei der Wiener Hefe. Zur Züchtung der Lufthefe wird die dünnere verzuckerte und gesäuerte Maische geläutert, gekühlt, in sehr tiefen Bottichen durch Einblasen von sterilisirter Luft gelüftet und mit Anstellhefe versetzt. Die Gährung vollzieht sich unter heftigem Steigen, ist in kurzer Zeit beendet, und die reine Hefe setzt sich auf den Boden des Bottichs ab, um nach Abziehen der Würze gepresst und gepfundet zu werden. Ausser diesen beiden Reinhefearten ist eine Mischung derselben sehr beliebt, alle drei Sorten werden mit verschiedenen Procenten Kartoffelmehl, zum Theil mit Bierhefe, versetzt, in den Handel gebracht. Die Qualität einer Presshefe ist bedingt durch die Gährkraft oder das Gährungsvermögen und durch die Energie des Gährungsbeginnes, d. h. durch die Triebkraft. Die qualitative Feststellung eines Stärkemehlzusatzes macht keine

Schwierigkeiten, die quantitative Bestimmung durch Verkleisterung und Invertiren mit Salzsäure gibt zu hohe Resultate, wird daher besser durch die Reinke'sche Malzinfusmethode ersetzt. Die eigentliche Schwierigkeit bei der Untersuchung von Getreidepresshefe bietet der Nachweis und die Bestimmung eines Zusatzes der entbitterten untergährigen Bierhefe, und man ist bis heute nicht im Stande, einen solchen Nachweis mit Sicherheit zu führen. Einen wesentlichen Fortschritt haben die Arbeiten von A. Bau über die Vergährung der Melitriose durch obergährige Hefe und ihre Unvergährbarkeit durch untergährige geliefert; für die praktische Verwendung sind aber noch weitere Versuche erforderlich.

Organismen der Sakebereitung. Y. Kozai (C. Bakt. 1900, 385) hat, abgesehen von Bakterien, folgende Organismen gefunden:

1. Schimmelpilze. a) Aspergillus oryzae. Das Koji-Enzym bildet aus Stärke, Dextrin, Melitriose, Saccharose und Maltose Glukose, Inulin und Laktose lässt es dagegen unverändert. Der Aethylalkohol wirkt schädlich auf das Koji-Enzym ein. Eine vollständige Sistirung der Enzymwirkung tritt aber erst ein, wenn der Alkoholgehalt über 28 Proc. steigt. Es unterliegt daher kaum einem Zweifel, dass das Koji-Enzym während des ganzen Processes der Sakeherstellung in Thätigkeit bleibt, denn der Alkoholgehalt der Sake beträgt niemals über 18 Proc.

b) Einen weissen Schimmelpilz, der grosse Aehnlichkeit mit Sachsia suaveolus zeigt. Der Pilz vergährt nach vorläufig orientirenden Versuchen Saccharose, Raffinose, Dextrose, Fructose und Maltose, nicht dagegen Trehalose, Rhamnose, Laktose und Melizitose. Die Gährkraft des Pilzes ist eine unbedeutende.

Die morphologischen Eigenschaften dieses Pilzes legen den Gedanken nahe, dass die verschiedenen Forscher, welche die Umbildung des Koji-Enzyms in einem Saccharomyceten beobachtet haben wollen, nicht den letzteren, sondern den vorliegenden Pilz vor sich gehabt haben.

c) Andere Schimmelpilze: Penicillium glaucum und Mucor stolonifer.

2. Sprosspilze. a) Sakehefe. Dieselbe entwickelt sich bei der Motoherstellung und führt die Sakegährung durch. Die Zellen sind im Allgemeinen kugelig, bei 6 bis 12 μ Grösse. Bei 30 bis 32° (Optimum) erscheinen die ersten Sporenanlagen schon nach 14, bei 40 bis 41° (Maximum) nach 36 Stunden, bei 3 bis 4° (Minimum) nach 15 Tagen. Die Sakehefe vergährt Saccharose, Maltose, d-Mannose, d-Fructose, Glukose und Methylglukosid sehr leicht, Trehalose und d-Galaktose etwas schwieriger, nicht Laktose und Rhamnose. Die Hefe bewirkt die Spaltung der Melitriose in Melibiose und Fructose, dagegen keine Hydrolyse der Melibiose. Sie muss deshalb in den obergährigen Typus eingereiht werden. b) Kahmhefen. Von den 2 verschiedenen Kahmhefen, die regelmässig im Koji vorkommen, gehört die eine zur Anomalusgruppe. Sie zeigt mit der von Lindner aus Grünmalz gezüchteten grosse Aehnlichkeit. Die andere, nicht sporenbildende Kahmhefe erzeugt in Würze auch Fruchtäther. c) Eine Torula. d) Eine rothe Hefe. Dieselbe scheint mit der von Yabe aus frischem Reisstroh isolirten identisch zu sein.

Wein.

Zur Weinfrage gibt Kulisch (Z. angew. 1900, 200) Beiträge. Schnell (Weinbau 18, 44) ist nicht damit einverstanden. Kulisch stellte seine Versuche mit je 1 hl an. Auch in diesem Maassstab verläuft aber die Gährung noch anders, als im Grossen. Es wurden deshalb folgende Untersuchungen an ganzen Fudern durchgeführt. Dieselben beziehen sich nicht auf gallisirten Most, sondern auf die Umgährung mit

Zuckerlösung versetzter Naturweine. Die Versuche erstreckten sich auf 26 Fuder verschiedener 1896er Kalkweine von der Obermosel, deren Säuregehalte von 0,78 bis 1,25 g, deren Alkohol von 3,64 bis 5,32 g und deren Asche von 0,151 bis 0,210 g in 100 cc schwankten. Der Zusatz an Zuckerlösung war so bemessen, dass die durch die Verdünnung zu erzielenden Säuregrade zwischen 0,80 und 0,50 g liegen mussten; die hierdurch hervorgerufene Vermehrung lag im Verhältniss 100:121 bis 100:190. Bei der Untersuchung nach dem Abstich zeigten 22 Weine weniger als 0,14 g Asche, fünf weniger als 1,0 g Extractrest, einer sogar unter 1,5 g Extract. Die Grenzzahlen liessen also meistens nicht einmal die nothwendige Vermehrung zu. Eine Säureabnahme bei der Gährung war bei keinem dieser Versuche zu beobachten; ja es liess sich sogar eher eine geringe Zunahme des Säuregehaltes feststellen. Der Säurerückgang scheint ganz allgemein nur bei der Vergährung ungezuckerter Moste vorzukommen und mag da 0,23 bis 0,4 g für 100 cc betragen; bei als Most gezuckerten Weinen ist die Säureabnahme jedenfalls viel geringer, unter Umständen sogar gleich Null. Die Säureverminderung hat also für die praktische Ausgestaltung eines künftigen Weingesetzes nicht den allergeringsten Werth.

Verschwinden der Säure bei Gährung und Lagerung des Weines. Nach A. Koch (Weinbau 1900, Sonderabdr.) sind besonders wichtig die Veränderungen, welche die Apfelsäure erleidet und zwar gerade in schlecht ausgereiften sauren Mosten aus schlechten Jahren oder geringeren Lagen. Die Hefe allein kann für den beträchtlichen Säureverlust nicht verantwortlich gemacht werden, welche derartige Moste bei spontaner Gährung zeigen. Ein 96er Most von 16,6 auf 1000 Säure verlor in 2 Flaschen mit Reinhefe vergohren in 2 Jahren nur bis zu 2,6 auf 1000 Säure, während er bei der freiwilligen Vergährung in Flaschen schon in einem Vierteljahr etwa 9 auf 1000 verlor. Auch Kahmpilze können die starken Säureverluste geringer Weine nicht bewirken. Die Säureverzehrer sind Bakterien. — Es wurden Versuche in grosser Zahl mit Bakterien-Reinculturen aus Trubs angestellt, aber mit völlig negativem Erfolg. Die apfelsäureverzehrenden Bakterien waren zwar richtig reincultivirt, sie waren aber nicht im Stande, in Reinhefewein zu arbeiten, da sie sich in demselben nicht vermehren können. Unter natürlichen Verhältnissen im Fasse ernähren sich die apfelsäureverzehrenden Bakterien vorzugsweise von absterbender Hefe. Es müssen Nährstoffe des Mostes von der Hefe umgewandelt werden, die den Bakterien direct unzugänglich sind. Die Bakterie vermag, wenn man ihr Säure in Form von Apfelsäure darbietet, nur etwa 60 Proc. dieser Säure zu zersetzen, während sie ungefähr 40 Proc. an Säure in der Lösung zurücklässt. Dieser Rest ist wahrscheinlich nicht Apfelsäure, sondern eine andere, durch die Bakterienthätigkeit neu entstandene Säure.

Den Einfluss von Schwefligsäure auf die Weingährung untersuchte Müller-Thurgau (C. Bakt. 1900). Darnach

sind die cultivirten Rassen der eigentlichen Weinhefe verschieden empfindlich gegen den Einfluss der schwefligen Säure. Am widerstandsfähigsten erwiesen sich die gährkräftigsten, auch gegen Alkohol wenig empfindlichen Hefen. Bei stärkerer Aussaat vermögen die Hefen einen schweflige Säure enthaltenen Wein noch zu vergähren, in welchem sie bei schwacher Aussaat nicht aufkommen. Saccharomyces apiculatus 3 wird von geringen Mengen schwefliger Säure getödtet, ebenso erwies sich Saccharomyces Pastorianus als ziemlich empfindlich. — Für eine Anzahl von Rassen der eigentlichen Weinhefe (Saccharomyces ellipsoideus) wurde nachgewiesen, dass durch öftere Cultur im eingebrannten Traubensaft die Hefe sich an schweflige Säure gewöhnen kann und dadurch widerstandsfähiger gegen dieses Gift wird. In der Gährungspraxis kann es in gewissen Fällen, wo eine reine Gährung sonst schwierig herbeizuführen ist, zweckmässig sein, im Obst- und Traubensaft vor Beginn der Gährung durch mässiges Einbrennen verschiedene nachtheilig wirkenden Organismen zu tödten, um ein besseres, reingähriges und haltbareres Product zu erzielen. Bei nicht zu starkem Einbrennen bleiben die kräftigen Weinhefen lebend. Ueberdies kann man noch eine als gegen die schweflige Säure widerstandsfähige oder eine an diese gewohnte Reinhefe hinzufügen.

Das zum Färben der Rothweine verwendete „Toulouser Roth" besteht nach Truchon (Ann. appl. 1900, 292) aus einem gelben, blauen und rothen Farbstoff.

Die Weine der Herzegowina bespricht C. A. Neufeld (Z. Nahrung. 1900, 295), — R. Kunz (das. S. 692) citronensäurehaltige Weine.

Traubenweine in Frankreich:

Jahr	Mit Wein bebaute Fläche	Production an Wein	Wein aller Art	
			Einfuhr	Ausfuhr
1889	1 817 787 ha	23 224 000 hl	10 470 000 hl	2 166 000 hl
1890	1 816 544	27 416 000	10 830 000	2 162 000
1891	1 763 374	30 140 000	12 278 000	2 049 000
1892	1 782 588	29 082 000	9 400 000	1 845 000
1893	1 793 299	50 070 000	5 895 000	1 569 000
1894	1 760 841	39 053 000	4 492 000	1 721 000
1895	1 747 002	26 688 000	6 356 000	1 696 000
1896	1 728 433	44 656 000	8 818 000	1 783 000
1897	1 688 931	32 350 000	7 529 000	1 774 000
1898	1 766 513	32 282 000	8 625 000	1 636 000
Durchschnitt .	1 761 131	33 496 000	8 449 000	1 940 000
1899 (die ersten 10 Monate)	1 697 734	47 907 000	7 037 000	1 407 000

Von den während der ersten 10 Monate des Jahres 1899 importirten Weinen, deren Gesammtmenge 7 037 000 hl beträgt, stammen 2 789 849 hl aus Spanien, 35 730 hl aus Italien, 590 hl aus Portugal, 3 862 649 hl aus Algier und 80 431 hl aus Tunis.

Die Angaben über den Zuckerverbrauch für Trauben- und Obstweine seit dem Jahre 1885 sind in folgender Tabelle enthalten:

Angewandter Zucker in hk

	für Traubenwein	für Obstwein
1885	79 339	241
1886	278 566	1455
1887	374 466	2356
1888	387 631	2724
1889	203 271	2665
1890	330 486	3255
1891	339 495	2897
1892	286 394	3137
1893	184 623	1478
1894	199 116	2324
1895	253 957	1601
1896	314 302	2166
1897	215 523	3615
1898	364 831	3645
1899	390 772	2172

Gewinn an Trauben-, Apfel- und Birnwein.

	Traubenwein	Apfel- u. Birnwein		Traubenwein	Apfel- u. Birnwein
1885	786 700 hl	6 467 hl	1893	1 667 502 hl	31 037 hl
1886	2 332 610	48 070	1894	1 936 697	49 331
1887	2 887 113	49 261	1895	2 483 686	33 515
1888	3 632 952	64 590	1896	3 683 901	50 315
1889	1 788 371	65 595	1897	2 407 432	78 951
1890	2 848 414	90 428	1898	3 809 509	82 035
1891	2 998 555	63 531	1899	4 332 293	48 146
1892	2 695 706	68 761			

Bier.

Gerste und Malz. Russische Gersten untersuchte F. Schönfeld (W. Brauer. 1900, 1).

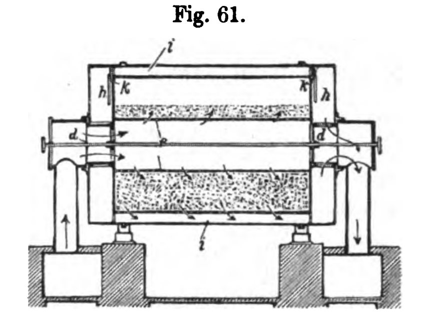
Behälter zum Weichen und Waschen von Getreide von Ph. Finitzer (D. R. P. Nr. 106 489). — Trommel zum Waschen, Weichen und Lüften von Getreide von C. Schwager (D. R. P. Nr. 109 616). — Vorrichtung zum Weichen und Lüften von Getreide von J. ten Doorkaat-Koolmann (D. R. P. Nr. 105 628). — Keimapparat von E. Koch (D. R. P. Nr. 114 478).

Malztrommel. Nach C. Schwager (D. R. P. Nr. 105 627) wird die Luft an beiden Enden gleichzeitig zugeführt und abgezogen; — desgl. nach J. Declercq (D. R. P. Nr. 105 625).

Vorrichtung zum Umschalten des Windstromes in Malztrommeln. Die Vorrichtung der Berliner Actiengesellschaft für Eisengiesserei und Maschinenfabrikation (D. R. P. Nr. 112 397) hat den Zweck, die Bewegungsrichtung der durch die Trommel hindurchgesaugten bez. durchgeblasenen Luft in entsprechender Weise, z. B. um etwa 90° verändern zu können, wobei die Zuführung der Luft in die Trommel stets an derselben Stirnseite erfolgt. Dies wird dadurch erreicht, dass an den zu beiden Seiten der Trommel vorgesehenen Endkammern *h* (Fig. 61) Schieber *k*, welche die oberen, im Luftraum

der Trommel liegenden Aussenkanäle *i* abschliessen, und rotirende Schieber *d* angeordnet sind. Durch die letzteren erfolgt auf der einen Seite der Trommel das Oeffnen des Centralrohres *f* und das Schliessen der Aussenkanäle *i*, dagegen zu gleicher Zeit auf der anderen Seite das Schliessen des Centralrohres *f* und das Oeffnen der Aussenkanäle *i*.

Fig. 61.



Malztrommel ohne Aussenrohr nach C. Pieper (D. R. P. Nr. 105 888). — Malztrommel von Th. Müller (D. R. P. Nr. 110 574).

Elektrische Behandlung wachsenden Getreides bei der Malzbereitung. Nach L. Joseph (D. R. P. Nr. 109 913) werden entweder zwei oder mehrere elektrische Ströme durch das Getreide parallel zum Boden des Keimgefässes derart durchgeleitet, dass je der obere Strom immer stärker ist als der nächst untere, oder es wird ein elektrischer Strom durch das Getreide geleitet, der in verschiedene parallel zum Boden des Keimgefässes verlaufende Ströme getheilt und so regulirt wird, dass, von oben nach unten gerechnet, die Grösse der Widerstände zunimmt.

Luftzuführungsvorrichtung für Malztrommeln nach Fesca & Cp. (D. R. P. Nr. 108 831).

Einrichtung zum Trocknen und Darren von Malz von C. Pieper (D. R. P. Nr. 108 833).

Ventilationsvorrichtung für Malzdarren von Topf & Söhne (D. R. P. Nr. 108 705). — Malzdarre von F. Frings (D. R. P. Nr. 111 066) mit verbundener Vor- und Nachdarre.

Malzwender von Topf & Söhne (D. R. P. Nr. 114 479), — J. Linz (D. R. P. Nr. 112 760), — B. Fischer (D. R. P. Nr. 106 581, 107 499, 110 343 u. 113 890), — B. Jiroutek (D. R. P. Nr. 113 760), — J. Schmidt (D. R. P. Nr. 114 973), — F. Hochmuth (D. R. P. Nr. 110 745). — Rütteldarre von M. Müller (D. R. P. Nr. 113 330).

Pneumatische Trommelmälzerei untersuchten H. Pfahler und M. Nauck (Z. Brauw. 1900, 153). Die kalte und warme Haufenführung zeigt keinerlei wesentlichen Einfluss auf die Entwickelung des präexistirenden Zuckers. Die Ansicht, dass Trommelmalze stets höhere Hektolitergewichte besitzen als Tennenmalze, hat sich bei uns nicht in allen Fällen bewahrheitet. Die Extractzahlen der aus den grossen Trommeln stammenden Malze gaben im Laboratorium durchgehends geringere Werthe als die der Tenne oder der kleinen Trommeln. Das Verhältniss von Maltose zu Nichtmaltose ist bei allen Malzsorten ziemlich übereinstimmend und zeigt bei keiner Art der Haufenführung eine charakteristische Abweichung nach der einen oder anderen Seite. Eben-

sowenig steht der Maltosegehalt des Darrmalzes mit dem Vergährungsgrade in irgend einem ursächlichen Verhältnisse; in den Fällen, wo eine stärkere Abweichung von dem normalen Vergährungsgrade zu constatiren ist, lässt sie sich auf die Wirkung der Hefe zurückführen.

Die Schwager'sche Keimtrommel lobt C. Bleisch (Z. Bierbr. 1900, 413). Die Analyse des fertigen Malzes ergab:

Wassergehalt	3,90 Proc.
Extract in der Malztrockensubstanz	77,94 „
Maltose im Extract	67,41
Maltose zu Nichtmaltose	1:0,477
Verzuckerungsdauer	15 Minuten
Farbe	2,5
Geruch und Geschmack	grün
Hektolitergewicht	55 k
Tausendkörnergewicht auf Trockensubstanz .	29,48

Die Auflösung des Malzes war eine gute, indem 90 Proc. als mehligweiss befunden wurden.

Mälzerei. F. Cerny (B. Brauer. 1900, 320) empfiehlt Verhinderung jeglicher Erwärmung des Haufens im ersten Stadium des Gewächses (Brechhaufens), langsame kalte Arbeit behufs Erhaltung des Wassers, welches dazu unerlässlich ist, damit die Entwickelung des Blattkeimes nicht in schädlicher Weise überholt und geschwächt werde durch vorzeitiges Herausschiessen der Wurzelkeime.

Wasser zum Einweichen der Gerste besprach Krutwig auf der Naturforscherversammlung in Aachen. Zur Prüfung der Behauptung, dass beim Quellen der Gerste in weichem Wasser durch dasselbe so viel Phosphorsäure in Form von phosphorsaurem Kali ausgelaugt werde, dass bei der Gährung Mangel daran entstehe, wurden 500 g Gerste mit 600 g Wasser bei 12 bis 15° eingequellt uud das Wasser alle 24 Stunden erneuert. Die Gerste enthielt 0,95 Proc. Phosphorsäure. Die Verluste betrugen bei destillirtem Wasser:

in 1 Tage	0,0234 g Phosphorsäure
„ 2 Tagen	0,0112 „ „
„ 3 „	0,0050 „ „
„ 4 „	0,0040 „ „

u. s. w.

Im Ganzen:

bei destillirtem Wasser	0,0585 g
„ Wasser mit kohlensaurem Kalk . . .	0,0599 „
„ Wasser mit Gypsgehalt	0,0630 „

Die Verluste sind also sehr gering. Eine Steigerung des Verlustes fand durch dauernde Bewegung (Schütteln) nicht statt. Dagegen wurde durch Wasser mit 2 bis 3 Proc. Kochsalzgehalt (Meerwasser) die doppelte Menge Phosphorsäure ausgelaugt.

Die sog. umschichtige Luft-Wasser-Weiche bespricht W. Windisch (W. Brauer. 1900, 729, 761 u. 784). Darnach war die bisherige Tennenarbeit auf zu kurze Zeit zugeschnitten, und man kann

froh sein, wenn man durch die umschichtige Luft-Wasser-Weiche in den Stand gesetzt wird, die wirkliche Keimzeit innerhalb der seither üblichen Tennenzeit um 1 bis 2 Tage zu verlängern. Je schwerer löslich eine Gerste ist, um so gefährlicher ist eine weitere Kürzung der Keimzeit trotz umschichtiger Luft-Wasser-Weiche.

Mälzungsversuche im Betriebe verfolgte Luff (Z. Brauw. 1900, 397). Es wurde dieselbe Gerste sowohl auf kalter Tenne von 7,5 bis 8,5°, als auch auf warmer von 10 bis 11° vermälzt und dabei stets der in Trockensubstanz ausgedrückte Schwand auf der wärmeren Tenne grösser gefunden. Es wurde dann eine Tenne gewählt, deren Temperatur sich bis 12° (10° R.) erhob. Die zur Vermälzung bestimmte Gerste war eine Landgerste aus der Umgegend von Freising (Günzenhausen), welche enthielt

Wasser	17,77 Proc.	
Stärke	64,16 „	Trockensubstanz
Proteïn	9,81 „	Trockensubstanz

Die Weichdauer betrug 78 Stunden, der Wassergehalt der quellreifen Gerste 46,4 Proc. Eingeweicht wurden 2020 k Gerstentrockensubstanz nach Abzug von 14,2 k Schwimmgerstetrockensubstanz. Nach $7^1/_2$tägiger Tennenarbeit und 12stündiger Schwelke wurde erhalten:

Malz	1759,0 k	Trockensubstanz
Kugeln	7,0 „	Trockensubstanz
Kleinmalz	6,0 „	Trockensubstanz
Keime	90,0 „	Trockensubstanz

Darnach betrug der Mälzungsschwand	12,3 Proc.	Trockensubstanz
Vergasungsverlust	7,8 „	Trockensubstanz
Keimverlust	4,5 „	Trockensubstanz

Sechs Versuche bei verschiedenen Temperaturen ergaben:

Bezeichnung der Gerste	Wassergeh. der quellreifen Gerste Proc.	Temperatur der Tenne (Mittel) ° R.	Temperatur des Haufens ° R.	Mälzungsschwand (Trockensubst.)	Keimdauer (Tage)
1. Esterndorf	43,2	7,2	7 bis $13^1/_4$	9,9	$8^1/_4$
2. Weng	44,7	6,5	8 „ $12^3/_4$	10,1	$9^1/_2$
3. Esterndorf	45,3	8,8	9 „ 14	11,2	$7^3/_4$
4. Günzenhausen	46,4	9,1	8 „ $15^1/_4$	12,3	$7^1/_2$
5. Weng	45,4	8,6	$8^1/_2$ „ $14^1/_2$	13,2	9
6. Weihenstephan	46,6	13,6	12 „ $17^3/_4$	14,6	7

Die Entwickelung des Blattkeimes auf der oberen Horde ist nach C. Heim (W. Brauer. 1900, 89) beachtenswerth.

Erhöhung der Malzausbeute. W. Windisch (W. Brauer. 1900, 266 u. 298) bestätigt, dass der Mälzungsschwand im Kleinen geringer ist als im Grossen, z. B. bezogen auf Gerstentrockensubstanz:

	Mälzungs-schwand Proc.	Athmungs-verlust Proc.	Keim-verlust Proc.
Beim Versuch im Grossen . . .	16,40	11,68	4,72
Beim Versuch im Kleinen . . .	10,41	5,98	4,43

Während in beiden Versuchen der Keimverlust beinahe gleich ist, beträgt der Athmungsverlust in der Praxis beinahe das Doppelte von dem im Laboratorium. Es ergibt sich, dass sowohl der Keimverlust als auch der Vergasungsverlust, d. h. also der Gesammtmalzschwund, mit dem steigenden Wassergehalt der geweichten Gerste, oder besser mit der Weichdauer stetig zunehmen. Je länger die Gerste geweicht wurde, um so mehr Keime werden gebildet, um so grösser ist der Vergasungsverlust, um so geringer die Malzausbeute, um so geringer die Malzextractausbeute, bezogen auf 100 Th. Gerstentrockensubstanz. Bei der Verlängerung der Weichdauer von 48$^1/_2$ Stunden auf 113 Stunden wächst die Keimtrockensubstanz um rund 2 Proc., der Athmungsverlust um ebenfalls rund 2 Proc., der Gesammtschwund also um rund 4 Proc., und der Malzextract aus 100 Th. Gerstentrockensubstanz fällt um rund 3,5 Proc. Es ist offenbar nicht der höhere Wassergehalt der geweichten Gerste, der diese Ergebnisse zeitigt, sondern die Weichdauer; denn das Weichgut hat nach 48$^1/_2$ Stunden bereits 43,8 Proc. Wasser, nach 113 Stunden 47 Proc. Durch Verlängerung der Weiche um 65 Stunden wird die Gerste also nur um 4 Proc. reicher an Wasser. — Man kann die Gerste schon spitzend aus der Weiche bringen oder doch in wenigen Stunden auf der Tenne zum Spitzen bringen durch wenig Weiche, Weiche bei gleichzeitigem Luftzutritt, den man in verschiedener Weise schaffen kann. Eine derartig geweichte Gerste keimt schnell an, wird auf der Tenne bald dünner geführt, sie wächst aber auch stetiger, langsamer, regelmässiger und nicht hitzig, der Haufen wärmt bei dünner Führung nicht und braucht in Folge dessen nicht so oft gearbeitet zu werden. Man kann ihn ruhig länger liegen lassen, ohne der Qualität des Malzes zu schaden, und hier ist das Arbeiten des Haufens mit Hilfe des Malzpfluges an Stelle der Schaufel, ein Auflockern des Haufens statt des Luftbades, das die Körner beim gewöhnlichen Widern bekommen, so sehr am Platze. Unter diesen Bedingungen erhält man ein gleichmässig aufgelöstes, gesundes Malz und gleichzeitig viel Malz.

Malzschwand bei der Bayerischen Mälzerei. Nach C. Bleisch (Z. Brauw. 1900, 473) wurden zwei Gersten, von denen die eine 80 Proc. mehlige, die andere 81 Proc. glasige Körner bei einem annähernd gleichen mittleren Spelzengehalt enthielt, 120 Stunden in Wasser von 10° geweicht. Die Gerste wurde zuerst nur mit Wasser abgespült und dann alle 12 Stunden mit dem Wasser gewechselt. Jede Gerste wurde in

1. Destillirtem Wasser,
2. Wasser mit 275,5 mg Trockenrückstand, (CaO 125 mg SO_3 Spuren im Liter / MgO 32 „)
3. Wasser mit 425 mg Trockenrückstand (CaO 200 mg SO_3 116 mg im Liter / MgO 32 „)

geweicht. Das Weichwasser wurde gesammelt und der Gesammtrückstand desselben mit demjenigen vor der Weiche verglichen. Die Differenz gibt die Menge der der Gerste entzogenen Stoffe an. Die Verluste waren auf Trockensubstanz gerechnet, nach einer 120stündigen Weiche folgende:

	Gerste 80 Proc. mehlig	Gerste 81 Proc. glasig
Wasser 1.	0,72 „	0,92 „
„ 2.	0,66 „	0,92 „
„ 3.	0,61 „	0,75 „

Die Resultate bestätigen die bekannte Thatsache, dass, je kalkhaltiger ein Wasser, um so weniger Stoffe aus der Gerste ausgelaugt werden. Merkwürdiger Weise hat die mehlige Gerste weniger an das Weichwasser abgegeben wie die glasige Gerste. Vor allem aber beweisen diese Versuche unzweideutig, dass auch bei sehr langem Weichen die Gefahr eines grösseren Substanzverlustes durch stärkere Auslaugung der Gerste thatsächlich nicht besteht. — Zwei vergleichende Versuche mit verschiedener Weiche unter möglichst gleichmässiger in dem Betrieb allgemein üblichen Art und Weise der Abdarrung für bayerische Malze wurden mit zwei verschiedenen Gersten ausgeführt, wozu bemerkt wird, dass der Schwand den Gewichtsschwand bedeutet, welcher zur besseren Vergleichbarkeit der einzelnen Resultate auch gleichzeitig auf Trockensubstanz gerechnet ist.

Versuch I.

Weichdauer	Die Gerstentrockensubstanz gibt		Extract der Malztrockensubstanz	Optische Probe		Aussehen der Würze bei der Analyse
Stunden	Mälzungsschwand	Malzextract		gelöst	halbgelöst	
72	13,73	65,77	75,85	65	33	opalisirend
105	15,09	66,26	78,04	85	15	klar

Versuch II.

Weichdauer	Die Gerstentrockensubstanz gibt		Extract der Malztrockensubstanz	Optische Probe		Aussehen der Würze bei der Analyse
Stunden	Mälzungsschwand	Malzextract		gelöst	halbgelöst	
48	11,7	64,88	73,48	55	40	opalisirend
91	13,4	66,60	76,91	78	21	klar

Daraus geht zunächst die schon bekannte Thatsache hervor, dass eine Verkürzung der Weichdauer eine Erniedrigung des Malzschwandes zur Folge hat. Damit verbunden ist aber eine Minderausbeute bei der Analyse mit Grobschrot. Die Berechnung der Extractausbeute auf Gerstentrockensubstanz, durch welche Malzschwand mit Extractausbeute im Malz verglichen werden und damit der beste Ausdruck für die Auffassung im Sinne der Rentabilität gefunden ist, lässt erkennen, dass das Endresultat für kürzere Weiche ein ungünstigeres ist. — Wenn bei der Verarbeitung im Sudhaus das Resultat sich auch etwas günstiger für die kurze Weiche stellte, so ist dies nicht maassgebend, da die Gussführung nicht genau die gleiche war und die kürzer geweichten Malze bis zu $1^1/_2$ Stunden längere Abläuterungszeit brauchten. Ausserdem ist zu bemerken, dass ebenso wie im Laboratorium, auch im Sudhaus die Vorderwürze und Nachwürzen opalisirt liefen, während diejenigen der länger geweichten Gerste glänzend abgeläutert werden konnten. Im Gährkeller gaben die Versuche kein richtiges Bild, da der Bruch in allen Fällen zu wünschen übrig liess. Ausdrücklich wird aber noch bemerkt, dass die kürzer geweichten Malze, besonders aber das 48stündige, unstreitig das süss aromatische eines charaktervollen Münchener Malzes vermissen liessen. — Das bayerische Malz hat bei einer richtigen Darrweise namentlich im letzten Stadium auf der oberen Horde bei einem Wassergehalt von 15 Proc. und darüber oft Temperaturen über 62° auszuhalten. Dass aber das Malz eine derartige Behandlung verträgt, dazu ist nicht nur eine im landläufigen Sinne gute, sondern eine vorzügliche Auflösung nothwendig. Oft findet man in Gegenden, in welchen weniger Bier von bayerischem Charakter erzeugt wird, die Ansicht verbreitet, dass ein bayerisches Malz naturgemäss bedeutend geringere Ausbeute im Sudhaus geben und die Abläuterung viel mehr Zeit in Anspruch nehmen müsse. Das Gegentheil zeigt aber eine grosse Anzahl von bayerischen Betrieben, in welchen der Abläuterungsprocess sehr rasch und glatt verläuft und die Ausbeuten sehr hohe zu nennen sind und keineswegs bedeutend hinter denjenigen heller Malze zurückstehen.

Einfluss des Wassergehaltes des Malzes auf das Hektolitergewicht. Nach C. Bleisch (Z. Brauw. 1900, 553) ergaben Versuche meist eine Erhöhung des Hektolitergewichtes mit steigendem Wassergehalt.

Farb- und Karamelmalze untersuchte F. Schönfeld (W. Brauer. 1900, 545); letztere sollen viel gelösten Zucker und Extract enthalten. In der Fabrik in Halle wird das nach 10- bis 12stündiger Weichzeit mit Wasser gesättigte Malz in grossen, den Keimtrommeln ähnlichen Trommeln einer mehrstündigen Behandlung mit Dampf und darauf mit warmer feuchtschwangerer Luft unterworfen unter zeitweisem Drehen und Stehenlassen der Trommel, damit von der Stärke so viel wie möglich verzuckert wird. Die Temperatur hält sich dabei zuerst auf 70 bis 75° und steigt dann allmählich um einige Grade. Substanzverluste können auch hierbei noch eintreten, namentlich dann, wenn in

den Trommeln so viel Wasser vorhanden ist, dass es Theile des Malzes bedeckt. Vorkehrungen sorgen dafür, dass das Malz in den Trommeln zwar mit Wasser gesättigt bleibt, dass aber Ansammlungen von Wasser nicht stattfinden. Nach genügend langer Einwirkung der Diastase auf das innen nun vollständig verflüssigte Stärkekorn wird in die Trommel alsdann ozonirte Luft eingeblasen. Dieses Ozoniren bezweckt, dem Malze in diesem feuchten Zustande ein erhöhtes Aroma zu geben. Das reichlich mit Zucker angestaute Malz wird auf Darren getrocknet und dann in den Rösttrommeln vorsichtig, aber schnell geröstet. Die gewonnenen Karamelmalze zeichnen sich durch einen sehr hohen Zuckergehalt und ein vorzügliches Aroma aus. Sie besitzen eine lichtbraune Spelzenfarbe, haben volles, stark aufgeblähtes Korn und glänzende, gleichsam wie mit Glasur überzogene Oberfläche, obgleich sie einer sogenannten Glasirung nicht unterzogen werden.

Bildung von Hartmalz. Nach Versuchen von Schönfeld (W. Brauer. 1900, 229) gibt ein Malz, welches mit 25 Proc. Wasser mittelhohen Darrtemperaturen (über 44°) ausgesetzt wird, im Allgemeinen noch ein Hartmalz, wenn es lange Zeit mit diesem hohen Wassergehalt auf der Darre liegen bleibt, und dass unter solchen Verhältnissen mit steigendem Wassergehalt des Grünmalzes der Procentsatz von harten und glasigen Körnern beträchtlich steigen kann. Ein Malz mit weniger als 25 Proc. Wasser gibt, mittleren Darrtemperaturen längere Zeit ausgesetzt, im Allgemeinen kein Hartmalz mehr, selbst wenn es nur ganz langsam trocken wird, wie es bei der Trocknung bez. Darrung in Schalen der Fall ist, wo nur ganz allmählich das Wasser aus dem Malz entweichen kann, so dass man einer Darrdauer von mehreren Tagen benöthigt, um das Malz vollständig zu trocknen. — Ferner findet bei langsamer Trocknung bei 44° übersteigenden Temperaturen eine starke Anstauung an Zucker, bei starker Durchlüftung und schneller Trocknung aber keine wesentliche Zuckerzunahme statt. Die Bestimmung des Zuckers bei dem in der Trommel gemälzten und gedarrten Malze, welches nur äusserst schwierig zu trocknen war und lange mit hohem Wassergehalte relativ hohen Temperaturen ausgesetzt war, ergab 3,50 Proc. Invertzucker und 7,22 Proc. Rohrzucker = 11,22 Proc. Zucker in der Malztrockensubstanz. — Das aus derselben Gerste hergestellte, auf der Tenne gemälzte und auf Horden gedarrte Malz hatte aber nur 2,42 Proc. Invertzucker und 5,69 Proc. Rohrzucker = 8,11 Proc. Gasammtzucker. — In gleicher Weise ergab die Bestimmung bei einem Malze, welches bei 50 bis 55° einmal mit steter Durchlüftung, das andere Mal ohne Lüftung gedarrt war, dass

das Hartmalz	7,76	Proc. direct reducirenden Zucker
das Mürbmalz	5,14	„ „ „ „
und das für diese Versuche verwandte Grünmalz . .	4,76	„ „ „ „

enthielt. — Ein drittes Malz, welches vor der Darrung erst 24 Stunden lang als Grünmalz in bedeckter Glasschale bei 35° gelegen hatte, gab

bei der Trocknung mit beständiger Durchlüftung (als Mürbmalz) (Temperatur beim Trocknen war 44°)

einen Gehalt an Invertzucker von	6,41 Proc.
und an Rohrzucker von	5,70 „
zusammen also	12,11 Proc.

bei der Trocknung ohne Durchlüftung (als Hartmalz):

einen Gehalt an Invertzucker von	7,40 Proc.
und an Rohrzucker von	5,75 „
zusammen also	13,15 Proc.

Das Grünmalz hatte

einen Gehalt an Invertzucker von	6,54 Proc.
und an Rohrzucker von	5,27 „
zusammen also	11,81 Proc.

Bei dem Trommelmalz war sowohl eine Zunahme des Invertzuckers als auch des Rohrzuckers gegenüber dem auf der Horde gedarrten Malze nachzuweisen, und zwar betrug die Zunahme an Invertzucker 44,7 Proc. und die Zunahme an Rohrzucker 35,7 Proc. des Werthes. — Ein Versuch ergab für das unter fortwährender Lüftung getrocknete Malz eine während der Darrung gebildete Zunahme an reducirendem Zucker von 8,4 Proc. und für das ohne Lüftung getrocknete Malz (Hartmalz) eine während der Darrung erzeugte Zunahme von 63 Proc. des im Grünmalze gefundenen Gehaltes an reducirendem Zucker. — Aus einem Versuche ist zu ersehen, dass das Darren mit ununterbrochener starker Luftzufuhr eine Zuckerzunahme von 2,5 Proc. und das Darren ohne Lüftung eine Zunahme an Zucker von 11,4 Proc. des im Grünmalze vorhandenen Werthes bewirkte. Die Zunahme trat hier hauptsächlich beim Invertzucker auf. — Gegenüber dem starken Zuckerzuwachs bei dem mit hohem Wassergehalte relativ nicht gerade hohen Trockentemperaturen ausgesetzten Malze tritt die Zuckerzunahme bei dem Darren mit permanenter starker Durchlüftung fast vollständig zurück. Aber trotzdem findet doch immer eine Zunahme statt. Von einer Rückbildung des Zuckers in Stärke konnte nichts beobachtet werden, wenigstens soweit es die aus der chemischen Analyse zu ziehenden Schlüsse zulassen. — Zu einem etwas anderen Ergebnisse führten Versuche mit Hartmalzen, welche erst in feuchter Kammer längere Zeit gelagert hatte und darnach bei ununterbrochener starker Durchlüftung wieder getrocknet wurden. Diese durch das Lagern anscheinend mürbe gewordenen Malze werden beim Darren wieder hart und verlieren zum grossen Theil ihre glänzend-glasigen Partien im Endosperm, bräunen sich aber dabei, indem die glänzend-glasige Structur mehr in eine stumpf-hornartige übergeht. Ein solches Hartmalz enthielt z. B. 10,64 Proc. direct reducirenden Zucker und zeigte nach der feuchten Lagerung und nochmaligen Darrung denselben Zuckergehalt von 10,64 Proc.

Ein anderes Malz enthielt . . .	6,19 Proc.	Invertzucker
	4,00 „	Rohrzucker
in Summa	10,19 Proc.	Zucker

nach der obigen Behandlung (feuchter Lagerung und Trocknung)	7,85 Proc. Invertzucker
	2,28 „ Rohrzucker
in Summa	10,13 Proc. Zucker.

Der Gesammtzuckergehalt war derselbe geblieben. Der Invertzucker hatte eine Zunahme von 27 Proc., der Rohrzucker eine Abnahme von 43 Proc. des ursprünglich vorhandenen Gehaltes erfahren. — Bei einem anderen Malze, welches einen Invertzuckergehalt von 14,36 Proc. und einen Gehalt an Rohrzucker von 3,45 Proc. hatte, im Ganzen also 17,81 Proc. Zucker enthielt, war durch feuchte Lagerung und Darrung der Invertzucker auf 15,75 Proc. gestiegen (Zunahme von 9,7 Proc.), der Rohrzucker von 3,45 Proc. auf 2,42 Proc. gefallen (Abnahme von 42 Proc.), der Gesammtzucker annähernd auf derselben Höhe geblieben (18,17 Proc.).

Malz aus dänischer Gerste ist nach F. Schönfeld (W. Brauer. 1900, 13 u. 173) nicht besser als aus böhmischer. Malz aus Wintergerste hatte einen verhältnissmässig hohen Extractgehalt.

Herstellung von Weizenmalz. Nach B. Rudolph (W. Brauer. 1900) muss zu Anfang der Mälzerei die Weichdauer des Weizens eine möglichst kurze sein (48 Stunden im Quellstock, 36 bis 40 Stunden unter Wasser). Als Erkennungszeichen des Weichgrades ist das einfachste, wenn sich die Hülse beim Korn durch Drücken zwischen den Fingern löst. Wasserwechsel alle 9 bis 10 Stunden. Weichraum für 1 hk Weizen rechnet man 0,24 cbm. Um eine etwaige Schimmelbildung zu verhüten, gibt man dem letzten Weichwasser eine leichte Kalklauge in sehr geringer Menge in guter Vertheilung bei. Diese stellt man sich aus $^8/_{10}$ gelöschtem Kalk, $^2/_{10}$ Chlorkalk mit 5 Vol. Wasser her. Beim Zugeben verhüte man aber, dass Kalktheilchen mit ins Weichwasser kommen. — Der ausgeweichte Haufen wird sehr dünn geführt, 12 cm Höhe, und in den ersten beiden Tagen der 4- bis 5tägigen Behandlung auf der Tenne 3 bis 4 Mal gearbeitet. Tennenraum auf 1 hk Weizen 3,2 qm. Temperatur möglichst 10°. Das letzte Arbeiten am zweiten Tage geschieht unter Zugabe von Wasser, aber sehr dünne Sprengung, Haufenhöhe 7 bis 8 cm; es muss sich ein Spitzen des Weizens zeigen. Nun bleibt der Haufen 18 bis 24 Stunden liegen, bis er ordentlich gegriffen hat, er muss, so zu sagen, einem Queckenhaufen gleichen. Temperatur 19 bis 20° (15 bis 16° R.) höchstens; sollte er aber vorher wärmer werden, wäre ein sofortiges Arbeiten rathsam. Nachdem dieses geschehen, bleibt der Haufen, wenn möglich, wieder 18 bis 24 Stunden liegen (Haufenhöhe 6 bis 8 cm, dann ist nochmals unter gut Klarmachen zu arbeiten), um am nächsten Tage zur Schwelke oder gleich zur Darre gezogen zu werden. — Später, mit Ausnahme der warmen Frühjahrszeit, kann die Weichdauer auf 48 bis 52 Stunden verlängert werden; ein Wassergeben auf der Tenne ist aber dann zu vermeiden. Als Darrfläche rechnet man für 1 hk Weizen 1,8 bis 2 qm.

Darrdauer einer Doppeldarre 24 Stunden. Abdarrtemperatur 78° in der Luft, 84 bis 88° im Malz. Die obere Horde wird alle 3 Stunden gewendet, nicht mehr, sonst werden Blatt und Wurzelkeime leicht abgestossen, wodurch die sich sonst bildenden Luftkanälchen verhindert werden. Die untere Horde wird alle Stunden gewendet. Sollte das Grünmalz mit zu hohem Wassergehalt auf die Darre kommen und die Lüftung nicht eine genügende sein, kann auf der unteren Horde ein Bräunen des Malzes leicht entstehen, das für den Geschmack und die Farbe eines guten Weissbieres von grossem Nachtheil wäre. Man nennt dieses Bräunen Fuchsigwerden des Malzes. Als Verlustsubstanz des Weizens durch Mälzung rechnet man 23 bis 25 Proc.

Lösung der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Malzes. Nach P. Petit und Labourasse (C. r. 131, 349) wurde Schrot von schwach gedarrtem Malze 2 Stunden bei verschiedenen Temperaturen gemaischt und die Würze abfiltrirt. Ein Theil der Würze wurde 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, filtrirt und auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt. In beiden Würzen, der aufgekochten und nicht aufgekochten, wurde bestimmt:

1. Gesammtstickstoff: aus der Differenz ergibt sich der beim Kochen ausgeschiedene Stickstoff.
2. Stickstoff fällbar durch Phosphorwolframsäure.
3. Stickstoff, aussalzbar durch Zinksulfat (Albumosen).
4. Ammoniakstickstoff, gebildet durch Kochen der Würzen mit verdünnter Salzsäure.

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten, ausgedrückt in mg Stickstoff auf 100 cc nicht aufgekochter Würze:

Temperatur	Stickstoff		Phosphorwolframsäure Fällung	Zinksulfat-Fällung	Salzsäure-Inversion
	gesammt	coagulirbar			
16°	419	137	205	131	68
30°	457	134	208	227	77
40°	505	130	245	238	116
45°	555	123	244	234	101
55°	575	118	240	222	80
62°	524	94	196	163	66
68°	416	9,8	96	151	64
74°	380	Spuren	40	141	59

Der lösliche Stickstoff nimmt also fortwährend zu, bis er bei 55° sein Maximum erreicht; die coagulirbaren Eiweissstoffe nehmen regelmässig ab. — Windisch (W. Brauer. 1900, 625) meint, auf diese Weise könne die Frage über den Abbau der Eiweissstoffe beim Maischprocess nicht gelöst werden.

Amylase des Malzes. Nach A. Fernbach (Z. Brauw. 1900, 67) wirken freie Säuren ungünstig auf die Wirkung der Amylase. Die Acidität des Malzes ist nicht an die Gegenwart freier Säuren, sondern an saure Salze, insbesondere an saure Phosphate gebunden. Mehlauszüge reagiren dem Methyl-Orange gegenüber alkalisch und diese Alkalinität

ist an die Gegenwart neutraler Phosphate gebunden. Die günstigsten Bedingungen für die Wirkungen sind in einem Substrat gegeben, welches dem Methyl-Orange gegenüber neutral reagirt. Die neutralen Phosphate hindern die Wirkung der Amylase; die sauren Phosphate begünstigen dieselbe. Der Einfluss der Säuren auf die Verzuckerung ist auf eine Umbildung der Phosphate zurückzuführen.

Malzglykose. Nach W. Issaew (Z. Brauw. 1900, 796) wurden 50 g helles Darrmalz mit 200 cc Wasser verschiedene Zeiten digerirt, dann auf 450 cc aufgefüllt und filtrirt. Im Filtrat wurde die Dextrose bestimmt:

Dauer der Extraction	Trockensubstanz in 100 cc	Dextrose in 100 cc
1 Stunde	2,83	0,50
2 Stunden	2,98	0,58
6 „	3,03	0,79
18 „	3,34	0,99

Die ununterbrochene Zunahme der Dextrose kann nur durch enzymatische Wirkung erklärt werden. — 20 g Darrmalz mit 200 cc 80proc. Alkohol 1 Stunde im kochenden Wasserbad extrahirt, auf 400 cc aufgefüllt mit Wasser und filtrirt. In einem Parallelversuch wurde gemaischt: 1 Stunde bei 52 bis 60°, $^1/_2$ Stunde bei 60 bis 70° und schliesslich $^1/_2$ Stunde bei 70°. Im alkoholischen Extract befand sich die im Malze vorhandene, im Maischfiltrat die neugebildete Dextrose:

Alkoholischer Auszug	0,14 g Dextrose	in 100 cc
Maischfiltrat . . .	0,37 „ „	„ 100 „

Dass bei 70° die Dextrosebildung bereits eine erheblich geringere ist als bei 52 bis 60°, ergibt ein Versuch, bei welchem 20 g helles Malz mit 200 cc Wasser bei 70° und in gleicher Weise bei 52 bis 60° digerirt, dann auf 400 cc aufgefüllt wurden:

bei 52 bis 60° waren	0,92 g Dextrose	in 100 cc
„ 70° „	0,45 „ „	„ 100 „
im alkoholischen Auszug waren	0,36 „ „	„ 100 „

Kröber fand das Optimum der Dextrosebildung bei 55°. — Uebereinstimmend mit Kröber wurde noch gefunden, dass die Dextrosebildung durch die Darrtemperatur wesentlich beeinflusst wird. 100 g luft-, helles oder dunkles Darrmalz, mit 400 cc Wasser 4 Stunden extrahirt, ergaben Dextrose in 100 cc:

Luftmalz	helles Malz	dunkles Malz
2,25 g	1,71 g	1,30 g

Zur Beantwortung der Frage, ob die Dextrosebildung beim Maischen wesentlich auf ein unlösliches oder lösliches Enzym zurückzuführen ist, wurden 29,6 g Malzstärke (= 25 g Trockensubstanz) mit 200 cc Malzauszug (100 g dunkles Malz mit 400 cc Wasser 4 Stunden extrahirt) 1 Stunde bei 55°, dann bei 70° bis zum Verschwinden der Jodreaction gemaischt, auf 450 g aufgefüllt und filtrirt. Die Maische hielt ins-

gesammt 2,65 g Dextrose, mit dem Malzauszug wurden eingeführt 2,61 g, so dass sich also die kleine Zunahme von 0,04 ergab, welche schliesslich auch auf Versuchsfehler bei der Osazonprobe beruhen kann. Es hat sich somit gezeigt, dass ein lösliches Enzym, wenn überhaupt, doch nur eine untergeordnete Rolle bei der Dextrosebildung spielen wird. — 100 g Luftmalz wurden innerhalb 12 Stunden wiederholt mit $1^1/_2$ bis 2 *l* Wasser ausgezogen zur Entfernung der löslichen Bestandtheile. Die ausgewaschenen Trebern wurden einem Kartoffelstärkekleister aus 28 g Stärke und 300 cc Wasser, welcher mit einer geringen Menge von Diastase verflüssigt war, zugesetzt. Nach 1stündigem Digeriren bei 55° wurde auf 500 cc aufgefüllt und filtrirt. In 100 cc des Filtrats wurden 0,38 g Dextrose erhalten. Diese Dextrosemenge ist zu gross, als dass man annehmen dürfte, sie wäre der Auslaugung entgangen. Sie verdankt ihre Entstehung vielmehr jedenfalls enzymatischer Einwirkung der unlöslichen Malzbestandtheile auf die durch die kleine Diastasemenge hydrolysirte Stärke.

Eiweiss spaltendes Enzym der keimenden Gerste. Nach W. Windisch und B. Schellhorn (W. Brauw. 1900, 449) ist in der gekeimten Gerste ein proteolytisches Enzym enthalten. Beweis dafür ist: die Verflüssigung von Gelatine, die Selbstverdauung wässeriger Malzauszüge, die Gewinnung eines proteolytisch wirkenden Körpers durch Extraction von Malz mittels Glycerin. — Das Enzym wirkt auf durch den Keimprocess gelöstes Eiweiss je nach Temperatur und Säuregehalt der Lösung in verschiedener Weise ein: bei niedriger Temperatur ist der Abbau weitgehend, aber langsam, bei höherer Temperatur ist der Abbau schnell, aber nicht weitgehend, Zusatz von organischen Säuren (Milchsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, 0,2 bis 0,4 Proc.) wirkt fördernd auf die Menge des abgebauten Eiweisses, Anhäufung der Verdauungsproducte in den Lösungen hemmen die weitere Thätigkeit des Enzyms. — Das Enzym liefert bei der Verdauung von Gersten- resp. Malzeiweiss keine wahren Peptone. — Das Enzym wirkt auf ungelöstes Eiweiss und eiweissartige Stoffe thierischen Ursprungs bei saurer, neutraler sowie alkalischer Reaction ein. Auf letztere (Gelatine) am besten in alkalischer Lösung. Bei der Einwirkung auf thierische Eiweissstoffe entstehen Peptone, welche sich durch die Biuretprobe gut nachweisen lassen. Auf ungelöste Eiweissstoffe kann nur geringe Einwirkung festgestellt werden. Die Möglichkeit der Verdauung in alkalischen, neutralen und sauren Lösungen, sowie der weitgehende Abbau der Eiweissstoffe in Malzauszügen sprechen für die tryptische Natur des Enzyms. — In der rohen Gerste ist in geringer Menge das gleiche oder ein ähnliches Enzym vorgebildet. Dieses lässt sich zwar nicht durch Verflüssigung von Gelatine nachweisen, gibt sich aber zu erkennen durch theilweisen Abbau der in einem wässerigen Gerstenauszug enthaltenen Eiweissstoffe. Durch Zusatz kleiner Mengen organischer Säuren wird dieser Abbau unterstützt. In schlecht geernteten (ausgewachsenen) oder eiweissreichen Gersten kann das Enzym schon in beträchtlicher Menge vorkommen. — Während

des Weichprocesses findet keine wesentliche Vermehrung des Enzyms statt. Diese tritt aber sofort ein bei Beginn der Keimung, um dann im weiteren Verlauf derselben bis zum bereits grünenden Gerstenpflänzchen in stetem Anwachsen zu bleiben. — Der Eintritt der Enzymbildung lässt sich bei eiweissreichen Gersten eher nachweisen als bei eiweissarmen. Man kann daher ev. aus dem Verhalten der keimenden Gerste gegen Gelatine Schlüsse auf die Qualität der Gersten ziehen. — Durch den Darrprocess wird das Enzym wohl geschwächt, aber nicht zerstört. — Bei der Gewinnung des Enzyms durch Glycerin-Extraction ist es vortheilhaft, die Alkohol-Aetherfällung möglichst bald abzufiltriren. Längere Einwirkung von Alkohol wirkt nachtheilig; ebenso das Trocknen des Enzyms. — Temperaturen bis zu 60° tödten das Enzym nicht; die Zerstörung desselben tritt bei 70° ein. — Unter den bisher angewendeten Versuchsbedingungen vermag das Malzenzym nicht, in ungelöstem Zustande vorhandenes Gersten- resp. Malzeiweiss anzugreifen. Diese Eigenschaft hat es mit Papaïn und Bromelin gemeinsam. — Bei der Verdauung von Gersteneiweiss mit Papaïn oder Bromelin wird kein Pepton gebildet. Es ist daher allgemein anzunehmen, dass Gersteneiweiss bei dem Abbau durch pflanzliche Enzyme kein Pepton liefert. — Proteolytische Enzyme lassen sich in einer Reihe von gekeimten Samen nachweisen, es ist wahrscheinlich, dass sich solche stets bei der Keimung bilden.

Abbau der Eiweissstoffe durch das Enzym des Malzes. Nach W. Windisch (W. Brauer. 1900, 766) ist die Thatsache, dass das Eiweissenzym des Malzes auch in alkalischer Reaction (Alkalisation durch Soda) wirkt, wichtig; denn hierdurch ist der tryptische Charakter des Malz-Eiweissenzyms unzweideutig erwiesen. Das Pepsin, das Eiweissenzym, das bei der Verdauung Peptone bildet, arbeitet bekanntlich nur in ausgesprochen saurer Lösung.

Das Eiweiss spaltende Enzym in keimender Gerste. F. Weis (Z. physiol. 31, 79) findet, dass unter der Einwirkung des Enzyms eine bedeutende Menge von Stoffen gebildet wird, die nicht durch Gerbsäure gefällt werden, was sicherlich eine ziemlich tiefgehende Zersetzung der Eiweissstoffe bezeichnet. Vergleichende Versuche, welche über die Einwirkung des Pepsins sowohl auf Glutin als auf Caseïn in milchsaurer und salzsaurer Lösung von verschiedener Stärke angestellt wurde, ergaben, dass durch Malzenzym mehr Stickstoff, der nicht von Gerbsäure ausgefällt wurde, als durch Pepsin gebildet wurde. Das schliesst nicht aus, dass das Pepsin auf früheren Stadien der Zersetzung bei Weitem kräftiger gewirkt und z. B. eine grössere Menge von Albumosen und verschiedenen Peptonen gebildet haben kann. Man sollte überhaupt, wenn es sich um Zersetzungen der Eiweissstoffe durch Enzyme handelt, unterscheiden, welche Art von Eiweissstoffen gemeint ist und welche Fällungsmittel angewendet werden. Denn die Bildung der Producte, welche mit verschiedenen Fällungsmitteln nachgewiesen werde, könne möglicher Weise verschiedene Abhängigkeit von äusseren

Factoren aufweisen. Ein bestimmtes Fällungsmittel enthüllt nur eine bestimmte Phase der Enzymwirkung. Beispielsweise fand Kjeldahl durch Ausfällung mit Kupfersulfat das Temperaturoptimum zwischen 50,5° und 55° liegend, während Weis bei Fällung mit Gerbsäure dasselbe zwischen 47° und 48° fand. Vielleicht wird der grösste Theil der Producte, die sich nicht mit Kupfersulfat ausfällen lassen, bei 50 bis 55° gebildet werden, während bei 47 bis 48° die meisten der Stoffe entstehen, welche nicht durch Gerbsäure ausgefällt werden. — Weis meint ferner, dass bei dem Brauprocess eine recht bedeutende Peptonisation stattfinde. — Practisch wird nach Windisch diese Ansicht nicht in diesem Umfange aufrecht zu erhalten sein, weil für einen wesentlichen Peptonisirungsprocess keine Zeit übrig ist. Unzulässig ist auch der Schluss aus diesen Versuchen, dass beim Maischen auch ungelöstes Eiweiss peptonisirt werde. Der unlösliche Theil des Eiweisses im Malze wird nach Windisch beim Maischen überhaupt nicht angegriffen, ein anderer Theil ist löslich. Unter diesen löslichen Eiweissstoffen befinden sich Stickstoffverbindungen von den Amiden bis zum hoch molecularen Eiweiss. Dieses, auch das coagulirbare, kann peptonisirt werden, letzteres verliert aber nach dem Coaguliren ebenfalls sein Vermögen, peptonisirt zu werden.

Einfluss der Phosphate auf die proteolytische Diastase des Malzes. Nach A. Fernbach und L. Hubert ist die Reaction eines kalt hergestellten Malzauszuges auf Phtaleïn sauer, auf Methylorange alkalisch, ebenso wie die Reaction einer Mischung von primären und secundären Phosphaten eines Alkalimetalles. Das Hinzufügen von Säure zum Malzextract wirkt so lange günstig, bis die Neutralität für Methylorange noch nicht erreicht ist; hierdurch wurde die proteolytische Wirkung zuweilen verfünffacht. Bei der Amylase (vgl. S. 380) wirkt die geringste Menge freier Säure, die mehr als zur Neutralisation der alkalischen Salze nöthig hinzugefügt wurde, ungünstig ein. Die Wirkung der secundären Phosphate der Alkalien beruht nur auf ihrer basischen Eigenschaft, nicht auf der Art des Metalles; die zweibasischen Phosphate des Natrium und Kalium zu gleichen Molecülen haben genau dieselbe Wirkung. Diese Thatsachen können eine grosse Bedeutung bei der Isolirung und Reinigung der Diastase erlangen; der in einem Malzextract durch Zusatz von Alkohol entstandene Niederschlag reisst die alkalischen Salze in grösserer Menge nieder als die sauren Salze, wodurch eine Abnahme der proteolytischen Wirksamkeit des Niederschlages erfolgt. Nach diesem erklären sich auch die bei der Reinigung der Amylase beobachteten Resultate und die mehr oder weniger günstigen Erfolge bei den verschiedenen Fällungsmitteln derselben. Ebenso wie ein Zusatz von Säure die proteolytische Diastase im Malzauszug günstig beeinflusst, thun dieses auch die Kalk-, Magnesia- und Thonerdesalze, welche sowohl in der Kälte als auch in der Wärme mit den secundären Phosphaten zu einer Doppelzersetzung, indem sich aus der Flüssigkeit ein Theil der Phosphate ausscheidet, Veranlassung

geben. Z. B. Calciumchlorid, zu einem reinen Malzauszug zugegeben, beschleunigte, verzögerte aber die Proteolyse, wenn es einem Malzauszug, der durch einen Zusatz von Säure mit Methylorange sauer reagirte, zugefügt wurde. An und für sich ist die Wirkung des Calciumchlorids auf die proteolytischen Diastasen als schädigend anzusehen, wird aber in eine günstige durch die Doppelzersetzung mit den zweibasischen Phosphaten umgewandelt.

Zur Darstellung von Diastase werden nach Yvon (Ann. Pasteur 13, 523) 250 g fein gemahlenes Darrmalz mit 500 cc 20proc. Alkohol übergossen und unter häufigem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen, dann wirft man die Masse aufs Filter; man erhält etwa 375 g Filtrat; das Malz auf dem Filter wird so lange mit 20proc. Alkohol ausgewaschen, bis die Menge des Filtrats 500 cc beträgt. Auf diese Weise soll man fast die ganze Diastase bei absolut klarem Filtrat bekommen. Das Filtrat bringt man in einen Zwei-Literkolben und fügt zur Fällung der Diastase 97proc. Alkohol zu und zwar das 2- bis $2^1/_2$fache Volumen, also 1 bis $1^1/_4$ *l*. Der Alkohol muss in genügender Menge zugesetzt werden, damit sich die ausgeschiedene Diastase rasch (in etwa 5 bis 6 Minuten) auf dem Boden des Gefässes absetzt, wo sie eine dichte Lage bildet. Man giesst alsdann den Alkohol ab bis auf etwa 100 cc des Gemisches von Alkohol mit Diastase. Dann bringt man den Rückstand in eine Flasche mit breiter Oeffnung und fügt etwa 50 cc Aether (spec. Gew. 0,722) zu und mischt durch Umstülpen, ohne zu schütteln. Der Diastaseniederschlag zieht sich sofort zusammen und fällt zu Boden, so dass man das ganze Alkohol-Aethergemisch abgiessen kann. Der Diastaseniederschlag wird alsdann auf ein feines Leinentuch gebracht, abgepresst und im Trockenschrank bei 38° getrocknet. Der ganze Process vom Auswaschen des Filters mit dem extrahirten Malz bis zur Verbringung des Niederschlages in den Trockenschrank soll nicht länger als 20 bis 25 Minuten beanspruchen. Man erhält auf diese Weise im Mittel 1,55 Proc. einer weissen Substanz, deren Oberfläche sich beim Trocknen gelb färbt; sie ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser und enthält 0,74 bis 0,75 Proc. Asche. (Z. Spirit. 1900, 321.)

Diastase Achroodextrin III untersuchten E. Prior und D. Wiegmann (B. Brauer. 1900, 206). Als Ausgangsmaterial diente das durch Einwirkung von Luftmalz auf Kartoffelstärke nach Lintner und Düll bei 70° erhaltene Reactionsgemisch. Die Verzuckerung der Stärke wurde bis zur schwachen Erythrodextrinreaction fortgesetzt. Die zuvor gekochten, dann klar filtrirten abgekühlten Maischen versetzte man mit Reinculturen der Hefe Saaz und liess dieselben bei 25° im Thermostaten vergähren, um von vorne herein grössere Mengen Maltose zu beseitigen. In dieser Weise wurden nach einander 3 k Kartoffelstärke verarbeitet, deren Producte nach der Gährung folgende spec. Drehungs- und Reductionsvermögen (Maltose = 100) besassen:

$[\alpha]_D$	Reduction
182,80	33,85
179,12	25,82
172,80	30,14

Die vergohrenen Flüssigkeiten wurden nach dem Filtriren auf dem Wasserbad eingeengt und hierauf mit Alkoholwassermischungen von bestimmtem Gehalt in verschiedenen Concentrationen ausgekocht, wobei so gearbeitet wurde, dass der angegebene Alkoholgehalt (Gewichtsprocente) nach der Durchmischung des wässerigen Productes mit absolutem Alkohol thatsächlich erreicht war. Es wurde nun zunächst sowohl der unlösliche Rückstand A, als auch die zuckerhaltige Lösung B vom Alkohol befreit und deren spec. Drehungsvermögen bestimmt. Dasselbe wurde gefunden:

Rückstände A: $[\alpha]_D = 187 - 192$
Lösungen B: $[\alpha]_D = 158 - 166$.

Den unlöslichen Antheil des einen Reactionsgemisches A kochte man mit Alkohol von 70 Proc. in 30-, dann 20proc. Lösung, die beiden anderen sofort mit Alkohol von 60 Proc. in 20proc. Lösung so oft aus, bis die Rückstände das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 192-193$ besassen. Diese Rückstände A I von $[\alpha]_D = 193-195$ wurden vereinigt und auf Erythrodextrin weiter verarbeitet. Die alkoholischen Lösungen A II wurden von Alkohol befreit und das Reductionsvermögen und spec. Drehungsvermögen des löslichen Antheils bestimmt. Es wurde gefunden: Reductionsvermögen (Maltose = 100) 31,9, $[\alpha]_D = 176{,}1$. Hierauf behandelte man diesen Antheil mit Alkohol von 90 Proc. und zwar zunächst in Lösung von 30 Proc., dann von 20 Proc., bis die Auszüge bei der Prüfung mit essigsaurem Phenylhydrazin kein Osazon mehr lieferten. Der unlösliche Antheil von A II besass nach der Befreiung von Alkohol $[\alpha]_D = 178{,}1$ und R = 27,07. Dieser wurde mit Alkohol von 80 Proc. in 20proc. Lösung, dann in 10proc. Lösung und schliesslich mit Alkohol von 70 Proc. in 10proc. Lösung weiter zerlegt und die Fraction der löslichen Antheile, deren spec. Drehungsvermögen unter 178 lag, mit der später aus der Hauptlösung B erhaltenen Fraction vereinigt. Auf die weitere Verarbeitung sei verwiesen. Das erhaltene Achroodextrin III bildet ein amorphes, weisses Pulver mit einem Stich ins Gelbliche, von schwach süsslichem Geschmack. Die Substanz ist in Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in ersterem in jedem Verhältniss, in hochprocentigem Alkohol schwieriger, in Alkohol von 90 Proc. fast unlöslich. Die wässerigen Lösungen werden beim Eindampfen und Concentriren auf dem Wasserbad mehr oder weniger gebräunt. Mit essigsaurem Phenylhydrazin bildet der Körper keine Spur eines krystallisirten Osazons, hingegen ergaben Mischungen von Achroodextrin III und Maltose unreines Maltosazon, das bezüglich seines Schmelzpunktes und Aussehens unter dem Mikroskop mit dem sogenannten Isomaltosazon übereinstimmte. Das specifische Drehungsvermögen ist 171,1, das Reductionsvermögen = 42,5 (Maltose = 100). Die Bestimmung des Moleculargewichtes

nach der Gefrierpunktmethode im Beckmann'schen Apparat lieferte die Zahlen 634, 649, 640, im Mittel 642. Darnach käme dem Achroodextrin die Formel 2 ($C_{12}H_{20}O_{10}$), welche dem Moleculargewicht 648 entspricht, zu, während die Formel 2 ($C_{12}H_{20}O_{10}$) + H_2O das Moleculargewicht 666 verlangt. In Hefewasserlösung vergährt Achroodextrin III vollständig durch Hefe Logos, weniger leicht und unvollständig durch die Hefen Saaz und Frohberg, gar nicht durch Saccharomyces apiculatus. Das Achroodextrin III ist direct vergährbar. Behandelt man Achroodextrin III mit Diastase in wässeriger Lösung, so wird wahrscheinlich zunächst Achroodextrin IV und aus diesem durch Umlagerung Maltose gebildet:

$$[2(C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O] + H_2O = \underbrace{C_{12}H_{20}O_{10}}_{\text{Achroodextrin IV}} + H_2O = \underbrace{C_{12}H_{22}O_{11}}_{\text{Maltose.}} + \underbrace{2(C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O)}_{\text{Achroodextrin IV}}$$

Mit essigsaurem Phenylhydrazin behandelt, erhielt man reichliche Mengen Maltosazon von dem Schmelzpunkte 165 bis 166°, das sich bei 173° zersetzte. Unter dem Mikroskop waren die charakteristischen Formen des Maltosazons zu erkennen. Die überstehende Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen, um etwaiges Isomaltosazon, das sich hierbei nach Lintner ausscheiden musste, zu erhalten. Es gab aber nur körnige, traubenförmige Gebilde, welche auch nicht die geringste Aehnlichkeit mit Isomaltosazon besassen. Hieraus folgt, dass Achroodextrin IV in Mischung mit Maltose zwar ebenfalls unreines Maltosazon, aber im Gegensatz zu Achroodextrin III und den höheren Achroodextrinen, kein sog. Isomaltosazon bildet. — Versuche lehren, dass man durch Anwendung der Gährmethode mit Hefe von verschiedenem Typus bei der Untersuchung der Producte der Stärkehydrolyse in der Lage ist, je nachdem man die höheren oder niederen Abbauproducte studiren will, diese durch Gährung in der Hauptsache von einander zu trennen. Beim Studium der niederen Dextrine lässt sich mit Hefe Saaz viel Maltose und wahrscheinlich theilweise auch das Achroodextrin IV beseitigen, während man vermittels Hefe Logos Maltose, sowie auch Achroodextrin III und IV wegschaffen kann. — Es wurde auch Erythrodextrin und Achroodextrin II in reinem Zustande dargestellt. Das erhaltene Erythrodextrin besass das spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 195{,}4$, und das Reductionsvermögen von 1,05, das Achroodextrin II $[\alpha]_D = 182{,}1$ und $R = 26{,}3$. Auch Achroodextrin II ist nicht unvergährbar. Hefe Saaz bewirkte eine äusserst schwache Gährung und nach Verlauf von 27 Tagen waren im Thermostaten nur 3,01 Proc. von der vorhandenen Substanz vergohren; Hefe Frohberg hatte nach 66 Tagen 13,9 Proc., Hefe Logos nach 18 Tagen aber schon 75,4 Proc. des vorhandenen Achroodextrins II vergohren. Die Hefen verhalten sich gegen dieses Achroodextrin somit wie gegen Achroodextrin III mit dem Unterschied, dass von dieser noch schwieriger als Achroodextrin III diosmirenden Substanz auch entsprechend weniger vergohren wurde.

Verzuckerung der Stärke. Versuche von Pottevin (Z. Spirit. 1900, 213) ergaben, dass die Antheile der Stärke, welche sich am schwersten lösen, nach der Verkleisterung die am schwersten zu verzuckernden Kleister geben. Hierzu kommt aber noch, dass ein Verzuckerungsgemisch aus Stärke etwa 80 Proc. Maltose und 20 Proc. Dextrin liefert, während eine Rückstandstärke nur 43 Proc. Maltose lieferte. Man kann somit nicht annehmen, dass die Dextrine, die im Falle der Originalstärke unverwandelt bleiben, genau dieselben sind, wie die in dem nicht in Maltose übergeführten Antheil einer Rückstandstärke; denn andernfalls hätte der Rückstand bei den Versuchen keine Maltose liefern können. Der Angriff der nicht verkleisterten Stärke ist unregelmässig, die Lagen von ungleichem Widerstand sind zwischendurch vertheilt, und es ist möglich, dass wenig widerstandsfähige Antheile der Wirkung der Diastase entgehen, weil sie in widerstandsfähigen Schichten eingeschlossen sind, die ungelöst bleiben und erstere schützen. — Das Stärkekorn besteht in physikalischer Beziehung aus einer heterogenen Masse und bleibt auch nach der Verkleisterung heterogen; die am wenigsten dichten Antheile geben einen Kleister, der sich rasch in Dextrin und Zucker verwandelt; die dichtesten Antheile liefern einen Antheil, der nur langsam in Dextrin und Zucker übergeht; sie geben die Restdextrine, die zwar nicht unangreifbar, aber schwer anzugreifen sind in jedem am Ende angelangten Verzuckerungsgemisch.

Beurtheilung von Gerste und Malz. Nach A. Kukla (Z. Brauw. 1900, 418) lässt sich die Beschaffenheit der Gerste nicht nach der Menge des Gesammteiweiss richtig beurtheilen. Eine grössere Menge dieser Stoffe macht eine Gerste noch nicht zur Vermälzung weniger tauglich gegenüber einer an diesen Substanzen ärmeren Gerste. Oft ist eine Gerste, die weniger Gesammteiweiss enthält, weniger zur Vermälzung geeignet als eine solche mit grösserem Gehalte an diesen Substanzen. Ein wichtigerer Factor für die Werthbemessung der Braugersten mit Rücksicht auf die Eiweissstoffe ist die Menge der löslichen Eiweisskörper. Entscheidend ist die Menge der löslichen nicht coagulirbaren Eiweisskörper. Je mehr solcher vorhanden sind, desto weniger eignet sich die Gerste zur Vermälzung. Die Menge dieser löslichen nicht coagulirbaren Eiweissstoffe ist nicht nur von der Menge der überhaupt löslichen, sondern auch von derjenigen der coagulirenden Eiweissstoffe abhängig. Wenn auch mehr lösliches Eiweiss vorhanden ist, so sinkt bei gleichzeitiger grösserer Menge des coagulirbaren natürlicher Weise die Menge des löslichen nicht coagulirbaren Eiweisses auf das erforderliche Maass. Die Menge der löslichen und coagulirbaren Eiweissstoffe ist von der Menge des Gesammteiweisses keineswegs abhängig. — Auf Grund dieser Regeln fand sich (auf Trockensubstanz berechnet): Vorzügliche Braugersten haben selten über 1,60 Proc. lösliche Eiweissstoffe; oft sinkt die Menge dieser Substanzen auf 1 Proc. Gleichzeitig pflegen auch solche Gersten eine grosse Menge coagulirbaren Eiweisses zu enthalten, in der Regel mehr als 35 Proc. alles löslichen, manchmal bis zu 50 Proc. In Folge

dessen erscheint der Gehalt an solchen Eiweissstoffen mit 0,6 bis 0,8 Proc. und die Menge der entscheidenden löslichen nicht coagulirenden Eiweisssubstanzen sinkt in der Regel unter 1 Proc., gewöhnlich auf 0,8 bis 0,9 Proc. Die Menge der Eiweisskörper im Allgemeinen ist sehr verschieden und beträgt von 8 bis 12 Proc., ja selbst 13 Proc., ohne dass dieses einen nennenswertheren Einfluss auf die Qualität der Gerste hätte. — Schlechte Braugersten enthalten in der Regel mehr als 1,6 Proc. lösliches Eiweiss, manchmal 2 Proc. Dabei haben sie weit weniger coagulirbare Eiweisskörper als vorzügliche Gersten. Bei ersteren ist gegenüber den vorzüglichen die Abnahme der Menge der coagulirbaren Substanzen eine weit grössere als die Zunahme der löslichen. Der coagulirbaren gibt es in schlechteren Gersten in der Regel unter 30 Proc. aller löslichen, zuweilen auch nur 20 Proc., ja selbst nahe an 15 Proc., in Ausnahmsfällen wohl auch noch weniger. In Folge dessen ergibt sich als Procentsatz der coagulirbaren Eiweissstoffe 0,15 bis 0,4 Proc. und an nicht coagulirbaren löslichen verbleibt etwa 1,5, oft auch bis 2 Proc. Die Menge aller Eiweisskörper pflegt bei dieser Gerstensorte verschieden zu sein, eher jedoch über 10 Proc. als unter. Diese Menge ist aber in keiner Beziehung zur Menge und dem Verhältniss des löslichen und coagulirbaren Eiweisses: oft beträgt z. B. die Menge aller Eiweisskörper 12,5 und jene der löslichen nicht coagulirbaren 1,70 Proc., während in anderen Fällen dieselbe Menge löslicher nicht coagulirender in einer Gerste mit nur 9 Proc. Gesammteiweiss auftritt. — Mittlere Braugerstesorten zeigen gewöhnlich 1 bis 1,5 Proc. lösliche nicht coagulirbare Eiweisskörper. Diese Menge ist selten durch einen grösseren Gehalt (über 1,6 Proc.) an löslichem Eiweiss, in der Regel aber durch einen kleineren Gehalt an coagulirendem (20 bis 30 Proc. alles löslichen Eiweisses) bedingt.

Für die Beurtheilung von Malz ist die Menge des Gesammteiweiss nicht maassgebend. Ein entscheidender Factor ist die absolute Menge und die gegenseitigen Verhältnisse der löslichen und der löslichen nicht coagulirbaren Eiweisskörper. Die Menge der löslichen Eiweisskörper ist je nach der ursprünglichen Qualität der Gerste und der Arbeitsweise sehr verschieden und beträgt um 2 bis 5 Proc. herum. Ein Malz ist fehlerhaft, sobald es mehr als 4 Proc. aller löslichen ungerinnbaren Eiweissstoffe enthält. Derartige Mälze verursachen in der Regel eine starke Vergährung der Biere. Am besten ist es, wenn das Malz höchstens 3,5 Proc. dieser Eiweissstoffe enthält, so dass sammt den gerinnbaren je nach der Menge dieser letzteren 3,65 bis 3,90 Proc. aller löslichen vorhanden sind. Sehr wichtig ist die relative Beziehung dieser Eiweisskörper zu den gesammten und den gerinnbaren. Bei guten Mälzen sind von 100 Th. aller Eiweisskörper 30 bis 35 Proc. löslich. Am besten ist ein Verhältniss um 35 Proc. herum. Steigt dieses Verhältniss bis zu 40 Proc. und darüber, so ist sicher, dass nach unnatürlicher Methode gearbeitet wurde, wobei man die Entwickelung des Blattkeimes auf Kosten eines natürlichen, dementsprechenden Wachsthums der Wurzelkeime künstlich förderte. Mälze dieser Art sind für die Praxis gefährlicher

als solche mit grossem Gehalte an löslichen Eiweissstoffen (also über 4 Proc.) bei normalen gegenseitigen Verhältnissen (also zwischen 30 bis 35 Proc.). Sie können nicht nur (je nach der verschiedenen Sudhausarbeit) eine stärkere Vergährung, sondern auch eine Degenerirung der Hefe und schlechte Klärung der Biere u. s. w. hervorrufen. Zeigt sich ein kleinerer Gehalt an allem löslichen Eiweiss als 3 Proc., so ist dies schon verdächtig, denn es kann dies ebenso gut ein Zeichen sein von vorzüglicher Auflösung bei natürlicher sehr langer Führung wie von schlechter Auflösung, mag diese nun durch zu kurze Führung auf natürlichem Wege oder durch schlechte Arbeit oder durch den Einfluss einer unpassenden Gerste bei unnatürlicher Führung bewirkt worden sein. — Wenn man den Stärkemehlextract, insbesondere das Verhältniss des Zuckers zu den Nichtzuckern und die Verzuckerung beobachtet, so erhält man einen Fingerzeig, wie das Malz gearbeitet ist. Ebenso ist es mit der relativen Menge der löslichen Eiweisskörper. Ergeben sich solcher von 100 Th. bedeutend mehr als 30 Proc., so weist dies auf unnatürliche Methode hin, wovon man sich durch längere Anwärmung (120 Minuten) bis 75° überzeugt. Beträgt dieses Verhältniss bedeutend weniger als 30 Proc., so hat man es mit einem auf der Tenne natürlich geführten Malze zu thun, und nach der Länge des Blattkeimes, der Verzuckerung und dem Verhältnisse zwischen Zucker und Nichtzuckern kann man die Arbeitsweise, ob lange oder kurze natürliche Führung, spielend leicht feststellen, abgesehen von der Sicherheit, welche uns in dieser Beziehung die Bestimmung der gerinnbaren Eiweissstoffe gewährt. — Die gerinnbaren Eiweisskörper haben eine grosse Bedeutung für die Malzbeurtheilung. Sie sind ein ausgezeichnetes Kennzeichen für eine gute Auflösung des Malzes überhaupt, in Bezug auf die Eiweisskörper insbesondere, und für eine gute Arbeit auf der Tenne überhaupt. Je mehr ihrer sind, um so besser ist das Malz. Die gute Qualität desselben äussert sich nicht bloss durch glänzenden Bruch im Kessel, sondern auch durch vorzügliche Gährung, rasches Absetzen der Hefe, grosse Haltbarkeit der Samenhefe u. s. f. Der gerinnbaren Eiweisskörper sind meist 0,1 bis 0,6 Proc., so dass ihrer auf 100 Th. aller Eiweisskörper 1 bis 6 Proc. entfallen. Von 100 Th. löslicher coaguliren 3 bis 12, ja selbst 13 Proc. Die Werthbeurtheilung des Malzes nach der Blattkeimlänge ist nach der immer weiter um sich greifenden Einführung der unnatürlichen Tennenarbeit werthlos, jedenfalls aber sehr täuschend.

Beurtheilung von Malz. A. Reichard (Z. Brauw. 1900, 79 und 587) empfiehlt die sog. Forcirungsprobe, welche wesentlich das Verhalten der Körner beim Zerdrücken berücksichtigt.

Preisbestimmung der Braugerste. J. Plot (Oesterr. Chemz. 1900, 514) setzt für die Bestandtheile des Malzes bestimmte Werthe (für Oesterreich) ein.

Hopfen. Hordengestelle für Hopfendarren von K. Schwager (D. R. P. Nr. 113 673).

Die Bitterstoffe des Hopfens untersuchte eingehend G. Barth (Z. Brauw. 1900, 537). Darnach ist die Formel der Lupulinsäure nicht, wie Bungener angibt, $C_{50}H_{70}O_8$, sondern $C_{25}H_{36}O_4$. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass Bungener's Lupulinsäure und Lermer's Bittersäure identisch sind. Ferner zeigte es sich, dass das von Vlaanderen durch Fällung alkoholischer Hopfenextractlösungen mit Wasser gewonnene Harz ($C_{54}H_{88}O_{11}$. HO nach Vlaanderen) mit dem β-Harze identisch ist, wie dies sowohl aus den Analysen des Harzes selbst, sowie seiner Kupferverbindungen ersichtlich ist. — Bei der Oxydation der Lupulinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht Valeriansäure. — Die Lupulinsäure gibt mit Jod in alkalischer Lösung eine Abspaltung von Jodoform, welche Reaction nach Lieben im Allgemeinen alle die Körper geben, welche Methoxyl in ihrem Molecül enthalten. Die Lupulinsäure enthält mindestens zwei doppelte Bindungen, da sie in diesem Verhältnisse Brom addiren kann. Bei der Hübl'schen Jodadditionsmethode findet augenscheinlich auch Substitution statt. Der saure Charakter der Lupulinsäure kann nicht von der Anwesenheit einer Carbohydroxylgruppe abhängig sein, denn: a) die Säure lässt sich aus alkalischer Lösung unverändert mit Aether ausschütteln, b) das Bromadditionsproduct zeigt keinerlei sauren Charakter mehr. Vielmehr sind die sauren Eigenschaften auf die Anwesenheit der doppelten Kohlenstoff-Bindungen zurückzuführen. Auch der bittere Geschmack der Säure verschwindet mit der Bromanlagerung. — Die Lupulinsäure erweist sich als der Abkömmling eines olefinischen Terpens, da sie bei der Schmelze mit Kalihydrat und nachherigem Destilliren der dabei gewonnenen Oele über Phosphorpentoxyd einen Kohlenwasserstoff C_5H_8 liefert. Ein Zusammenhang mit der aromatischen Reihe konnte nicht nachgewiesen werden. Dagegen steht sie in naher Beziehung zum ätherischen Hopfenöle, welches nach den Untersuchungen von Chapman ebenfalls aus Terpenen besteht. Mit Rücksicht auf das Vorhandensein der Terpenabkömmlinge erscheint die gleichzeitige Anwesenheit von reichlichen Mengen Pentosanen als Hauptbestandtheil der Drüsenhüllen beachtenswerth insofern, als der Aufbau der C_5-Derivate in der Natur neben einander erfolgt. Die Lupulinsäure bildet mit schwefliger Säure eine äusserst lockere Verbindung, die beim geringsten äusseren Einflusse schon wieder zerfällt. — Die α-Säure erweist sich ebenfalls als ein Derivat des gleichen Kohlenwasserstoffes C_5H_8 und steht mithin nicht nur mit der β-Säure, sondern auch mit dem Hopfenöle in gewisser Beziehung. Auch sind die Producte, welche bei der Kalischmelze der α- und β-Säure erhalten wurden, in beiden Fällen, was Geruch und sonstige Eigenschaften betrifft, vollkommen gleich. Die α-Säure liefert bei der Behandlung mit Kalilauge und Schwefelsäure eine Säure, für welche die Formel $C_{15}H_{20}O_3$ gefunden wurde. Das Aequivalentgewicht der α-Säure ist offenbar wenig von dem der β-Säure verschieden, so dass bei der Titration der Bitterstoffe im Hopfen nach Lintner hierdurch kein wesentlicher Fehler entsteht. Die α-Säure ist, wie die β-Säure,

eine ungesättigte Verbindung. Wenn die α-Säure bezüglich ihres chemischen Verhaltens vielfach grosse Uebereinstimmung mit der β-Säure zeigt und augenscheinlich derselben Körperklasse angehört, so ist sie von dieser durch einige ihrer physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallform), ihre Elementarzusammensetzung und die Bildung eines krystallisirenden Spaltungsproductes bei der Behandlung mit Kalilauge und Schwefelsäure doch wesentlich verschieden.

Wirkung der Hopfenbittersäure untersuchte A. Pelich (W. Brauer. 1900, 175). Darnach betreffen bei warmblütigen Thieren die Wirkungen der Hopfenbittersäure das verlängerte Mark, hauptsächlich das Athmungscentrum, welches am Anfange erregt und dann gelähmt wird. Die Hopfenbittersäure hat giftige Eigenschaften. Die Vergiftungserscheinungen stellen sich bei Warmblütern nur nach der directen Injection der erwähnten Säure in die Blutbahn ein, bleiben aber dagegen bei Einführung in das Verdauungssystem vollkommen aus. Die schädliche Wirkung der Hopfenbittersäure beim Genusse des Bieres wird ausbleiben. Ueberdies ist in Bieren die Hopfenbittersäure kaum vorhanden. Denn die Hopfenbittersäure wird ja mit dem Hopfen vor der Gährung den Bieren beigefügt und kann also durch die Gährung verändert werden.

Knoblauchgeruch von Hopfen. Nach v. Wahl (Z. Brauw. 1900, 442) beruht der eigenthümliche, als Knoblaucharoma bezeichnete Geruch des Hopfens nicht auf der Entwickelung von Senföl; denn es ist nicht wahrscheinlich, dass das Sinigrin nur hin und wieder gebildet wird. Dass aber Sahwefelverbindungen die Ursache des Geruches sind, ist nach dem Vorkommen von Schwefelverbindungen im ätherischen Hopfenöl wohl anzunehmen.

Hopfenalkaloide. E. Hantke und F. Kremer (Hantkes Brewer 1900, 83) fanden in den Samen von Oregon-Hopfen ein Alkoloid, während die Doldenblätter und das Lupulin frei davon sind. Man soll daher nur samenfreien Hopfen, der in den sonstigen Eigenschaften auch besser bewerthet wird, gebrauchen; denn samenhaltiger Hopfen enthält, wenn auch in sehr geringen Mengen, das narkotische Gift, welches die Bekömmlichkeit des Bieres beeinträchtigen kann.

Würze und Bier. Vorbereitung des Maischgutes in Brauereien durch Waschen, Weichen und Nassschroten in continuirlichem Betriebe. Nach C. G. Bohm (D. R. P. Nr. 110 227) wird das Malz (eventuell in Mischung mit Getreide) in einem liegenden Behälter unter Anwendung einer Rührvorrichtung durch Wasser hindurch bewegt, wobei es gewaschen und das Schmutzwasser abgeschieden wird. Das gereinigte Getreide fällt hierauf in einen zweiten liegenden Behälter, in welchem es unter mechanischer Hindurchbewegung mittels temperirten Wassers geweicht wird. Das so vorbereitete Maischgut gelangt sodann durch eine Nassschrotmühle hindurch in den Vormaischbottich. Das Weichwasser aus dem zweiten Behälter verwendet man zweckmässig als Einmaischwasser.

Dampfkochapparat. Nach Schäfer Söhne (D. R. P. Nr. 108150) rotiren in dem Bottich *A* (Fig. 62) um eine senkrechte Hohlwelle *b* Dampfrohre *c*, welche derart schlangenförmig gewunden sind, dass sie einzelne parallele Ebenen bilden und ein ununterbrochenes Durchströmen des durch Rohr *a* in die Röhren *c* eintretenden Dampfes durch sämmtliche Windungen des Systems von oben nach unten ermöglichen. Zwischen den einzelnen Ebenen liegen Abstreicher *g*, welche an der Wandung des Bottichs befestigt sind.

Sudwerk von A. Kummer und H. Wittich (D. R. P. Nr. 108151). Unter dem Maisch- und Läuterbottich *v* (Fig. 63) ist ein combinirter Maisch- und Kochröhrenapparat *w* angeordnet, welcher unter Vermittelung

Fig. 62.

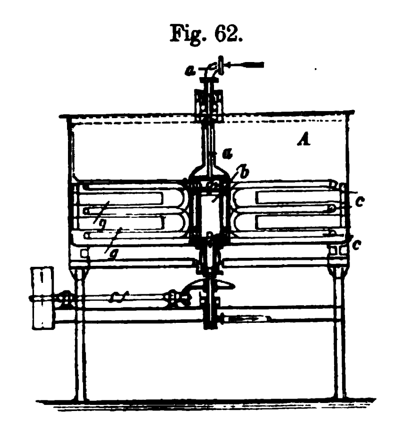
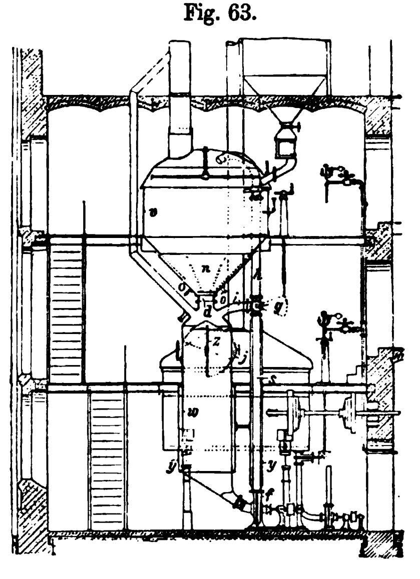


Fig. 63.



der Pumpe *f* und der Rohre *s h* je nach Stellung des Dreilaufschiebers *g* mit dem Rohre *i*, das in seinen oberen Theil einmündet, oder mit dem oberen Theil des Bottichs *v* in Verbindung gebracht werden kann. Das in dem Bottich *v* eingemaischte Malzschrot fällt nach Oeffnen des Schiebers *d* in den Apparat *w* und wird aus diesem mittels der Centrifugalpumpe *f* durch die Rohre *s h* wieder nach *v* zurückbefördert. Durch diese Circulation der Maische wird eine innige Mischung erreicht. Soll die Maische oder ein Theil derselben gekocht werden, so wird der Dreilaufschieber *g* so umgestellt, dass die Maische ihren Weg nur durch *w s i* nimmt. Die Apparate *w* und *s* sind mit Dampfmänteln *y y* versehen, so dass während der Circulation der Maische durch diese Apparate die Maische zum Kochen erhitzt wird. Nach dem Kochen wird die Maische wieder nach Bottich *v* zurückgepumpt und aus diesem Apparat, dessen unterer mit Senkboden *n* und Läuterröhren *o* versehener Theil conisch gestaltet ist, abgeläutert. Während des Abläuterns wird zuweilen das Abziehen der

Würze unterbrochen und die ganze Masse umgepumpt, um dadurch eine Lockerung der Treber zu erzielen und eine besondere Aufhackmaschine entbehrlich zu machen. Nach dem Abläutern werden die Treber aus dem Apparat fortgeschafft, indem die Treberrutsche *z* in die punktirt gezeichnete schräge Lage gebracht und die Luke *j* geöffnet wird.

Gewinnung der beim Maischen und Abläutern in den Biertrebern bleibenden Extracttheile. Nach H. Palm (D. R. P. Nr. 109 615) werden die Treber nach dem letzten Ueberschwänzen durch geeignete Vorrichtungen zerdrückt oder vermahlen. Das kann um so energischer geschehen, weil die Hülsen der Treber im Laufe des Brauprocesses eine ausserordentliche Zähigkeit und Festigkeit erlangt haben, so dass sie selbst kaum verletzt werden, sich aber leicht von den noch vorhandenen Stärkemehltheilchen trennen lassen. Die zerkleinerten Treber werden mit kochendem Wasser zusammengebracht und noch weiter gekocht. Man lässt dann die Treber sich in der Flüssigkeit absetzen oder presst sie in geeigneter Weise aus. Die Flüssigkeit, welche die noch in den Trebern vorhanden gewesene Stärke in aufgeschlossenem Zustande enthält, wird entweder gleich bei der gehörigen Temperatur zur Verzuckerung gebracht oder, was vortheilhafter ist, als Ueberbrühwasser beim nächsten Sud verwendet. Die diesem Guss eigene Trübung wird während des Sudprocesses, den er mit durchmachen muss, verschwinden.

Spül- und Lüftungseinrichtung an Läuterbottichen von R. E. Peters (D. R. P. Nr. 112 544).

Einfluss des Schrotens des Malzes auf die Würze. Von G. Matthews und F. Lott (J. Brew. 5, 514) gab ein seit dem J. 1896 sorgfältig aufbewahrtes Malz bei den Untersuchungen im J. 1896 und 1899 folgende Zahlen:

	1896	1899
Reducirender Zucker . . .	7,96	9,40
Rohrzucker	3,30	2,84
Maltose	37,22	35,35
Dextrin	13,18	10,70
Lösliche inactive Substanz . .	7,35	11,21
Wasser und Treber	30,99	30,50
Extractgehalt	69,01	69,50
In Proc. des Extractes:		
Reducirender Zucker	11,50	13,50
Rohrzucker	4,78	4,08
Maltose	54,00	50,82
Dextrin	19,10	15,38
Lösliche inactive Substanz . .	10,62	16,22

Beim Lagern hat die Menge der vorgebildeten Zucker zugenommen. Der Rohrzucker ist zurückgegangen. Maltose und Dextrin haben abgenommen, während die lösliche inactive Substanz um denselben Betrag gestiegen ist. Die Gesammtmenge der in Lösung gehenden Kohlenhydrate betrug 1896 = 61,66 Proc., 1899 = 58,29 Proc. — Dieses

Malz wurde in 5 verschiedenen Feinheitsgraden geschroten und zwar vom feinsten Malzmehl bis zum eben gebrochenen Korn. Dem Schrot der Praxis entsprach etwa Schrot 3. Die Untersuchung der Schrotproben, der daraus hergestellten Würzen und der vergohrenen Würzen hatte nun folgendes Ergebniss:

	I	II	III	IV	V
Extract	72,40	72,86	69,54	67,20	66,10
Fertig gebildeter Zucker	13,23	13,23	12,30	13,23	13,23
Maltose	43,00	44,20	35,35	34,60	33,70
Dextrin	7,80	9,22	10,70	13,00	12,50
Lösliche inactive Substanz	8,37	6,21	11,21	6,37	6,67
Wasser und Treber	27,60	27,14	30,44	32,80	33,90
In Proc. des Extractes:					
Fertig gebildeter Zucker	18,27	18,15	17,69	19,69	20,02
Maltose	59,39	60,67	50,83	51,49	50,98
Dextrin	10,77	12,65	15,38	19,34	18,91
Lösliche inactive Substanz	11,57	8,53	16,10	9,48	10,09
Analyse der vergohrenen Würze:					
Zucker, vergohren	39,20	41,90	36,50	31,40	32,40
Freie Maltose	2,06	1,02	0,47	0,08	0,11
Gebundene Maltose	9,28	9,50	6,02	11,42	11,03
Gebundenes Dextrin	4,23	10,00	6,05	11,10	13,05
Freies Dextrin	7,20	1,87	6,74	3,10	1,05
Inactive Substanz	10,43	8,57	13,76	10,10	8,46
	72,40	72,86	69,54	67,20	66,10
In Proc. des Extractes:					
Zucker, vergohren	54,14	57,50	52,48	46,72	49,02
Freie Maltose	2,84	1,40	0,67	0,12	0,17
Gebundene Maltose	12,82	13,04	8,65	17,00	16,68
Gebundenes Dextrin	5,84	13,73	8,70	16,52	19,74
Freies Dextrin	9,94	2,57	9,70	4,61	1,59
Inactive Substanz	14,42	11,76	19,80	15,03	12,80

Hiernach fällt also der Extract mit dem Gröberwerden des Schrotes von 72,86 auf 66,1 Proc. Die Maltose fällt um 10,5 Proc., das Dextrin steigt um 5,2 Proc. — Ferner wurde in einem Falle nur unvollkommen extrahirt; es gab nur 63,9 Proc. Extract, darunter nur 1,12 Proc. lösliche inactive Substanz. Die Analyse ergab:

Fertig gebildeter Zucker	13,23
Maltose	37,30
Dextrin	12,25
Lösliche inactive Substanz	1,12
Treber und Wasser	36,10

Es gingen also 5,64 Proc. Extract verloren, und diese bestehen fast ausschliesslich aus löslicher inactiver Substanz. Das beweist, dass die aus einem Malz zuletzt in Lösung gehende Substanz inactive Substanz ist. — Bezüglich der vergohrenen Würzen zeigt die Maltose eine Abnahme, ziemlich entsprechend der der Maltose in der unvergohrenen Würze. Die Gährungen waren meistens vollständige. Die gebundene

Maltose steigt um etwa 2 Proc., das gebundene Dextrin um nahezu 9 Proc. — Auffällig sind die Ergebnisse des Schrotes 3. Wichtig erscheint die Thatsache, dass die Summe der gebundenen Maltose und des gebundenen Dextrins von 13,5 Proc. beim Schrot 1 auf 24,0 Proc. beim Schrot 5 steigt. Gröberes Schroten ist gleichbedeutend mit Schwächung der diastatischen Thätigkeit (neben anderen Wirkungen) und hat die Bildung einer Würze zur Folge, die weniger leicht vergährbare Stoffe enthält. — Die Extractausbeute steigt mit dem Feinerwerden des Schrotes; die Zunahme besteht in der Hauptsache aus einem Zuwachs von Kohlenhydraten, wahrscheinlich der aus harten Spitzen stammenden. Die lösliche inactive Substanz nimmt etwas zu mit dem Feinheitsgrad des Schrotes; von viel grösserem Einfluss ist jedoch in dieser Beziehung ein verlängertes Ausziehen der Treber, ganz unabhängig von dem Feinheitsgrad des Schrotes. — Zur Untersuchung des Extractes aus den harten Spitzen und des Extractes des übrigen Malzkornantheiles schnitt man von einer Reihe von Körnern die harten Spitzen ab und untersuchte dann beide Theile der Malzkörner getrennt. 200 g Malzkörner gaben 50 g harte Spitzen:

	Ohne Spitzen	Spitzen
Reducirender Zucker	9,09	9,7
Rohrzucker	5,44	—
Maltose	44,00	28,70
Dextrin	4,60	18,18
Lösliche inactive Substanz	4,47	5,92
Treber und Wasser	32,40	37,50
Extract	67,60	62,50
Normalextract	69,01	—
Stickstoff	1,01	0,73
Eiweiss	6,42	4,64

Die vergohrenen Würzen enthielten:

	Ohne Spitzen		Spitzen	
Vergohrenen Zucker	40,64	= 60,03 Proc.	36,70	= 58,72 Proc.
Freie Maltose	0,51	= 0,75 "	0,44	= 0,73 "
Gebundene Maltose	5,84	= 8,64 "	9,47	= 15,17 "
Gebundenes Dextrin	2,49	= 3,68 "	2,19	= 3,50 "
Freies Dextrin	5,25	= 7,77 "	4,21	= 6,73 "
Inactive Substanz	12,91	= 19,11 "	9,49	= 15,15 "

Aus der Analyse der vergohrenen Würzen, die bezüglich der gebundenen Maltose einen beträchtlichen Unterschied aufweisen, ist ersichtlich, dass das gebundene Dextrin in einer leicht abbaubaren Form vorhanden gewesen sein muss, während ein beträchtlicher Theil der Maltose als gebundene Maltose vorhanden gewesen sein muss. Dies deutet auf eine ganz verschiedenartige Umwandlung der Stärke durch die Diastase und zeigt, dass die harten Spitzen eine wesentlich anders zusammengesetzte Würze geben, als die von den Spitzen befreiten Malzkörnerantheile. Letztere ist verhältnissmässig reicher an aus der Stärke stammenden Kohlenhydraten und ärmer an Eiweissstoffen, wahrscheinlich an Amiden. Eine solche Würze vergährt nicht glatt und schnell bis zu Ende, sondern gährt langsam weiter auf Kosten der Amyloine.

Derartige Biere zeigen eine stetige Nachgährung (W. Brauer. 1900, 218). Die berechnete Zusammensetzung der Würze aus beiden Malzkornantheilen (3 : 1) würde sein (zum Vergleich ist die Zusammensetzung des normal vermaischten Malzes daneben gesetzt):

Reducirender Zucker . . . / Rohrzucker	13,32	12,3
Maltose	40,16	35,35
Dextrin	8,00	10,70
Lösliche inactive Substanz .	4,82	11,21
Treber und Wasser . . .	33,70	30,44
Extract	66,30	69,54

Münchener Brauverfahren. Nach K. Michel (Z. Brauw. 1900, 358) wurden mit dem gleichen Malze und gleichen Wassermengen für 1 hk Malz 340 *l* Wasser in verschiedenen Temperaturen eingemaischt. Die Einmaischtemperaturen fanden mit 12,5, 37,5 und 50° (40° R.) statt. Nach dem Einmaischen wurde die Temperatur bei allen Versuchen innerhalb 1/4 Stunde auf 50° gesteigert. Bei den Versuchen mit dunklem Malz (bayerischem Malz) liess man die Einmaischung bei 50° eine Stunde unter jeweiligem Aufmaischen verweilen. Bei lichtem Malze, welches in kürzerer Zeit verzuckert, wurde die Temperatur 50° nur 1/2 Stunde eingehalten. Das Halten der Temperatur auf 50° bis zu einer Stunde ist bei langsam verzuckertem Malze erforderlich, weil die auflösende Kraft im braungedarrten Malze sich viel langsamer äussert, wie im lichten, leicht verzuckernden Malze. Untersucht man den Zuckergehalt einer Maische, welche 1 Stunde lang bei dunklem Malze, 1/2 Stunde lang bei lichtem Malze gestanden hat, so ergibt sich, dass der Zuckergehalt im Extract während 1/2 Stunde bei lichtem Malze auf 56 bis 57 Proc. steigt, während bei dunklem Malze erst eine kräftige Zuckerbildung nach Ablauf der ersten halben Stunde eintritt und bis zur Vollendung der vollen Stunde ebenfalls bis auf 56 bis 57 Proc. steigt. Eine weitere Zunahme des Zuckergehaltes wird aber trotz längerem Einhalten dieser Temperatur nicht erreicht. Maischen, welche nicht über 50° erwärmt werden, verzuckern niemals bei diesen Temperaturen vollständig. Besonders günstige Einflüsse auf die weitere Verzuckerung sind aber geboten, wenn nach vorausgegangener Einhaltung der erwähnten Temperatur von 50 auf 65° erhöht wird. Schon nach Ablauf einer 20 Minuten langen Ruhezeit steigt der Zuckergehalt bei lichtem Malz auf 71 bis 71,5 Proc., bei braunem Malze auf 62 bis 68 Proc. Lässt man die Temperatur 65° einwirken, so steigt der Zuckergehalt bei beiden Malzen sehr langsam und würde bis zur vollständigen Verzuckerung eine für die Brauereipraxis nicht einzuhaltende Zeit erforderlich sein. Schultze hat bei Versuchen festgestellt, dass eine Einmaischung mit 65° 5 1/2 Stunden erfordert, bis die Verzuckerung vollständig erreicht ist, während das gleiche Malz bei 70° Einmaischung schon in 20 Minuten verzuckert. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Maischtemperaturen 50 bis 65° für den Brauprocess die wichtigsten sind. — Man maischte nun mit

340 *l* Wasser von gewöhnlicher Lufttemperatur oder mit Wasser aus der Warmwasser-Reserve, welches nicht über 50° warm war, ein. Nach stattgefundener Einmaischung wurde die Temperatur gemessen. Sie ging immer um einige Grade zurück und wurde dann innerhalb 10 bis 20 Minuten auf 50° gehoben. Bei Verwendung von rasch verzuckerndem Malz wurde $^1/_2$ Stunde, von langsam verzuckerndem eine Stunde die Temperatur von 50° eingehalten, dann innerhalb 15 bis 20 Minuten auf 65° gesteigert, und diese Temperatur so lange eingehalten, bis die Verzuckerung vollständig erreicht war. Bei lichtem Malze trat dieselbe innerhalb 10 bis 15 Minuten, bei braunem innerhalb 15 bis 25 Minuten ein. Nach vollendeter Verzuckerung wurden in beiden Fällen etwa 30 Proc. des Maischgutes als Lautermaische in den Maischbottich abgelassen, die zurückgebliebene Dickmaische bei lichtem Malze $^1/_4$, bei braunem Malze $^1/_2$ Stunde gekocht und dann mit 75 bis 77° abgemaischt. Die übrigen Arbeiten, das Nachgussnehmen und das Kochen der Würze mit Hopfen wurde in allgemein üblicher Weise durchgeführt. Zum weiteren Vergleiche wurde mit gleichen Malzen ein Versuchsgebräu unter Anwendung von zwei Dickmaischen und einer Lautermaische bei braunem Malze und bei lichtem Malze von einer Dickmaische und einer Lautermaische gekocht. Unterschiede konnten weder während des Abläuterns der Würze, noch nach stattgefundener Kochung mit Hopfen wahrgenommen werden. Die Würze aus den verschiedenen Versuchen zeigte, unter gleichen Verhältnissen auf Gährung gebracht, keine greifbaren Unterschiede. Sämmtliche Resultate waren im hohen Grade befriedigend, so dass Michel für die Zukunft die Dreidickmaischmethode verlassen und an dessen Stelle die beschriebene Kesselmaische anwenden will. Aenderungen, welche die Kesselmaische erfordert, können dann leicht vorgenommen werden. Sie bestehen in längerem Einhalten der Maischtemperaturen, 50 und 65°, in längerem oder kürzerem Kochen der Dickmaische und der Würze mit Hopfen. Je mehr das Bier an Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit gewinnen soll, desto länger muss die Dickmaische gekocht werden. Weniger von Einfluss ist ein längeres Kochen der Würze mit Hopfen, $2^1/_2$ bis 3 Stunden dürfte als normale Zeit betrachtet werden.

Verschiedene Maischverfahren bespricht E. Jalowetz (Z. Bierbr. 1900, 297). In österreichischen Brauereien trifft man recht häufig ein Verfahren an, bei dem so eingemaischt wird, dass die Hauptmaische 50° erreicht. Man umgeht hier theilweise die todten Punkte, denn bei 50° tritt immerhin ein deutlich zu erkennender Abbauprocess ein, und nachdem die Hauptmaische bei dieser Temperatur ebenso wie beim Dreimaischverfahren etwa $1^1/_4$ Stunden verbleibt, ist auch genügend Zeit zur Durchfeuchtung und zu den sonstigen physikalischen Vorgängen vorhanden. Vergleichsversuche zwischen Drei- und Zweimaischverfahren im Jahre 1898/99. In dieser Periode kam ein Malz vom Jahre 1897/98 und ein frisch erzeugtes zur Verarbeitung. Die Zusammensetzung des alten Malzes war:

Wassergehalt	9,60 Proc.
Extractausbeute lufttrocken	70,65
„ Trockensubstanz . .	78,15
Maltose lufttrocken	44,83
„ Trockensubstanz	49,59
Zucker zu Nichtzucker	1:0,57
Farbe der etwa 8proc. Würze . . .	3,0 cc $\frac{n}{100}$ J.
Verzuckerungszeit	10 Minuten

Zum Vergleiche der Ergebnisse sind im Folgenden die Resultate auf eine 12grädige Würze bezogen, da in der Praxis eine volle Uebereinstimmung der Grädigkeit schwer zu erreichen ist. Die Biere wurden theils nach der Hauptgährung, theils beim Ausstosse untersucht:

Dreimaischen: In 100 Th. Bier sind enthalten:

	bezogen auf 12grädige Würze
Alkohol	2,82 Proc.
Extract	6,51
Maltose	2,23
Dextrin	2,64
Praktische Ausbeute . .	62,8

Versuch mit Zweimaischen:

Alkohol	3,20 Proc.
Extract	5,78
Maltose	2,10
Dextrin	2,28
Praktische Ausbeute . .	66,5

In der Zusammensetzung der beiden Biere ist ein Unterschied im Dextringehalte bemerkbar; derselbe beträgt 0,36 Proc. zu Gunsten des Dreimaischbieres. — Malz vom Jahre 1898/99:

Wassergehalt	4,00 Proc.
Extractausbeute lufttrocken	76,71
„ Trockensubstanz . .	79,90
Maltose lufttrocken	48,96
„ Trockensubstanz	51,00
Zucker zu Nichtzucker	1:0,56
Farbe der etwa 8proc. Würze . . .	2,5 cc $\frac{n}{100}$ J.
Verzuckerungszeit	10 Minuten

Die Laboratoriumswürze wurde mit Frohberghefe vergohren und ergab im vergohrenen Theile in 100 cc:

Maltose	0,52 Proc.
Dextrin	1,52

Mit diesem Malze wurde ebenfalls ein Versuch nach dem üblichen Dreimaischverfahren und ein solcher mit zwei Maischen ausgeführt. Bei letzterem Verfahren wurde mit 50° eingemaischt und der Process in einer Dampfkochpfanne durchgeführt. Die Zusammensetzung der Biere beim Ausstosse war folgende:

In 100 g des Bieres sind enthalten:

	bezogen auf 12grädiges Bier
Alkohol	3,34 Proc.
Extract	5,54
Maltose	1,53
Dextrin	2,40
Praktische Ausbeute . .	68,4

Versuch mit Zweimaischen:

Alkohol	3,67 Proc.
Extract	4,86
Maltose	1,34
Dextrin	2,10
Praktische Ausbeute . .	71,8

Auch in diesem Falle enthält das Zweimaisch-Bier um 0,3 Proc. weniger Dextrin. Die Menge der vergährbaren Substanz, die beim Maischprocess gebildet wurde, war beim Zweimaischverfahren um ein Geringes höher, was bei beiden Parallelversuchen zutrifft. Die Differenzen sind nicht beträchtlich und treten bei diesen Versuchen deshalb auf, weil bei dem Zweimaischverfahren etwas zu vorsichtig gearbeitet wurde, bez. es konnten die höheren Temperaturen nicht genügend schnell erreicht werden. — Ein anderes Malz ergab:

Wassergehalt	5,79 Proc.
Extractausbeute lufttrocken	75,30
„ Trockensubstanz . .	79,93
Farbe der etwa 8proc. Würze . . .	3,0 cc $\frac{n}{100}$ J.

100 g mit Frohberghefe vergohren ergaben:

Maltose	0,424 Proc.
Dextrin	1,34

Dreimaischen: In 100 g Bottichbier sind enthalten g:

	berechnet auf 12grädige Würze
Alkohol	2,98 Proc.
Extract	6,21
Maltose	2,21
Dextrin	2,43
Praktische Ausbeute . .	65,6

Zweimaischen:

Alkohol	2,73 Proc.
Extract	6,71
Maltose	2,64
Dextrin	2,64
Praktische Ausbeute . .	66,4

Die Differenz in dem Dextringehalte gleichgrädiger Würzen aus Malz, das dieselbe Farbe zeigt, beträgt 0,48, bez. 0,74 Proc., und zeigt dieser Versuch, dass die Beeinflussung des Dextringehaltes im Biere in ungleich einfacherer Weise durch das Malz geschehen kann als beim Maischprocesse; durch den letzteren lässt sich die Zusammensetzung der

Würze nur innerhalb sehr eng gezogener Grenzen bei einem bestimmten Verfahren abändern, da beim Maischen in der Praxis nicht ausschliesslich die Kohlenhydrate zu berücksichtigen sind.

Dampfkochung für die bayerische Brauerei. Nach C. Blaisch (Z. Brauw. 1900, 607) erreichen während des Anwärmens der Maischen bis zum Kochen weder bei der Feuer- noch Dampfkochung die dem Pfannenboden anliegenden Maischeantheile eine Temperatur über 100°. Bei beiden Arten der Kochung treten beim Anwärmen durch die isolirende, den Wärmedurchgang verhindernde Wirkung der Treber im Besonderen der Dickmaischen bedeutende Temperaturdifferenzen zwischen den Maischeantheilen am Boden und oben in der Pfanne auf. Die jetzigen Rührwerke gleichen diese Differenzen nicht aus. Am meisten machten sich diese Temperaturunterschiede in der Dampfmaischpfanne mit Kettenrührwerk bemerkbar, kurz nachdem der Dampf zum Anwärmen der Maischen auf den Dampfboden gelassen war. Beim Kochen zeigen die Temperaturen der untersten Maischeantheile bei der Feuer- und Dampfkochung nur unbedeutende Differenzen, doch liegen sie 3 bis 8° höher als die des Wassers, also bis 103 bis 108°. Eine richtig gefasste Lautermaische zeigt gewöhnlich eine etwas niedrigere Temperatur wie die Dickmaischen. — Aus den Versuchen geht hervor, dass, wenn auch sowohl bei der Feuer- wie bei der Dampfkochung je nach der Art des Rührwerks eine verschieden stärkere Erhitzung der dem Pfannenboden anliegenden Maischeantheile gegenüber der Gesammtmaische zu constatiren ist, eine Ueberhitzung bei der Feuerkochung nicht stattfindet und die höchsten Temperaturen bei beiden nur wenige Grade über 100° liegen. — Die Steigerung der Temperatur im Boden der Dampfpfanne durch Erhöhung des Ueberdrucks von 0,5 Atm. auf 2,5 Atm., womit eine Temperatursteigerung von 110,7° auf 126,7°, also von 16° verbunden ist, hatte beim Anwärmen der Maischen eine Temperatursteigerung der Antheile unmittelbar am Pfannenboden bis 8° zur Folge. Es traten auch gleichzeitig noch grössere Temperaturdifferenzen zwischen den Maischeantheilen am Boden und oben ein als die vorher schon constatirten. Beim Kochen bewirkte die Erhöhung der Temperatur nur eine Steigerung von etwa 3° der Maische am Boden der Pfanne. In beiden Fällen jedoch wurde im Allgemeinen ein bedeutend rascherer Wärmedurchgang beobachtet, welcher sich beim Anwärmen durch Verkürzung der Zeit bis zum Kochen, bei letzterem selbst durch grosse Heftigkeit kundgab. Im Allgemeinen bietet die von mehreren Seiten vorgeschlagene Erhöhung des Ueberdrucks im Dampfboden der Pfanne über 2 bis $2^1/_2$ Atm. keinen Vortheil. Beim Anwärmen werden die Temperaturdifferenzen in der Maische noch grösser, und gelangt dieselbe wegen des rascheren Wärmedurchgangs zu rasch zum Kochen. Das Kochen selbst geht mit fast übermässiger Heftigkeit vor sich, wenn nicht mit einer veränderten kleineren Heizfläche gekocht wird, was die Construction sehr compliciren würde. Die dadurch bewirkte geringe Temperatursteigerung der dem Pfannenboden anliegenden Maischeantheile ist bedeutungslos. — Es ist nicht zweifehaft, dass die

jeweilige doch stets wechselnde Beschaffenheit der Malze von den einzelnen Darren, kleine und nicht zu umgehende Verschiedenheiten im gesammten Brauprocess und endlich auch das mehr oder weniger kunstgerechte Einschenken beim Wirth sicherlich den Biergeschmack zeitweilig mehr beeinflussen als die geringen Unterschiede, welche event. durch die Dampfkochung gegenüber der Feuerkochung hervorgerufen werden können. Vor allem verdient noch einmal besonders hervorgehoben zu werden, dass der aromatisch röstige Charakter des bayerischen Bieres durch die Dampfkochung vollständig unberührt bleibt. Demnach lässt die Einführung der Dampfkochung in eine bayerische Brauerei auch nicht die geringste Gefahr für eine praktisch bedeutsame Aenderung des Biergeschmacks erwarten, und ist ihre allgemeine Einführung im Interesse der Vervollkommnung und Verbesserung unserer Brauerei-Einrichtungen nur mit Freude zu begrüssen.

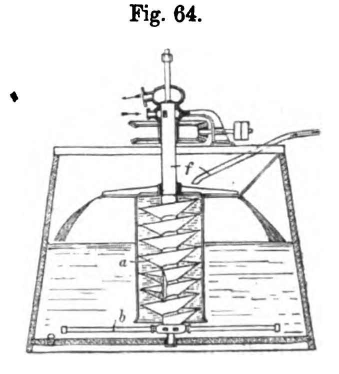
Trubbildung. Nach C. Bleisch und R. Schweitzer (Z. Brauw. 1900, 567) geben stickstoffarme Malze nach jeder Maischmethode wesentlich weniger Trub wie stickstoffreiche. Es würden letztere also noch im späteren Brauprocesse einen Theil ihres Stickstoffes abgeben und dadurch eine Regulirung im Eiweissgehalt der Würzen stattfinden. Von den verschiedenen Maischverfahren gibt das Infusionsverfahren bei weitem die meiste Menge Trub. Das gewöhnliche Dreimaischverfahren scheint etwas weniger Trub wie das Zweimaischverfahren mit hoher Einmaischtemperatur zu geben. Stärkere Hopfengabe erhöht die Menge des Trubs, Kochen vermindert sie; mit der Concentration der Würze steigt die Trubmenge. Ferner kann der Einfluss des Sauerstoffs bei der mechanischen Bewegung mit Luft während des Abkühlens im Allgemeinen je nach der chemischen Beschaffenheit der Würze die Trubmenge etwas, aber nicht wesentlich vermehren.

Die Gährbottichkühlschlange von G. Vogel (D. R. P. Nr. 106 018) wird ungetheilt und drehbar in die Zufluss- bez. Ableitungsrohre des Kühlmittels eingeschaltet. Die Schlange wird beim Einführen, bez. beim Herausnehmen aus dem Gährbottich vertical gestellt, damit sie die bei der Gährung sich bildende Decke so wenig als möglich zerstört, in dem Bottich aber in die horizontale Lage gebracht.

Gährverfahren für Bier zur Beschleunigung der Klärung und Aromatisirung desselben unter Vermeidung einer Nachgährung von P. Kropf (D. R. P. Nr. 106 487). Die in üblicher Weise hergestellte bez. gekochte Bierwürze überlässt man nach deren Abkühlung unter Zusatz von Hefe wie bisher der ersten oder Hauptgährung und presst dann durch die Würze vor Beendigung der Hauptgährung, d. h. in der letzten Periode derselben, in geeigneter Weise einen Strom ozonisirter Luft während einer Zeitdauer von 4 bis 6 Stunden hindurch. Hierauf wird das Bier carbonisirt. Durch die ozonisirte Luft werden unter Unterdrückung der Gährung die Vorgänge der Eiweiss- und Hopfenharzabscheidung und der Bildung der im Biere nöthigen aromatischen Substanzen in erheblich kürzerer Zeit, als dies bisher möglich war, vollendet.

Kühlen und Lüften von gährenden Flüssigkeiten. Nach O. Hentschel (D. R. P. Nr. 114 480) ist an der rotirenden Hohlwelle *f* (Fig. 64) die Hohlschnecke *a* und unten der Luftvertheiler *b* befestigt. Die Welle ist in mehrere Längskanäle getheilt, welche einerseits mit dem Wasserzu- und -abfluss, andererseits mit der Luftzuführung derart in Verbindung stehen, dass man während der Rotation der Schnecke *a* sowohl dem Rohre *b* Luft zuführen, als auch Wasser continuirlich durch die Hohlschnecke hindurchleiten kann.

Fig. 64.



Vorrichtung zum Ablassen der Flüssigkeit aus Gährbottichen nach H. Angelkorte (D. R. P. Nr. 109 879).

Verfahren zum Pasteurisiren von Bier unter Wiedereinführen der entweichenden gasförmigen Producte nach deren Sterilisirung von H. Schanderl (D. R. P. Nr. 112 450). Die während des Erwärmens sich abscheidenden gasförmigen Bestandtheile des Bieres werden aus dem Pasteurisirgefäss abgeleitet, ausserhalb des letzteren sterilisirt und sodann in ein anderes Pasteurisirgefäss, welches bereits abgekühltes pasteurisirtes und auf dieselbe Weise entgastes Bier enthält, zwecks Imprägnirung dieses letzteren Bieres geleitet.

Der Pasteurisirapparat von L. Bachrich (D. R. P. Nr. 111 065) ist ein rotirender Cylinder mit Heizvorrichtung.

Vorrichtung zur Sterilisirung von Flüssigkeiten mittels Elektricität nach L. Gathmann (D. R. P. Nr. 112 714) besteht aus einem senkrecht in der Leitung angeordneten Gehäuse, in dessen oberem und unterem Ende senkrecht gegen einander verstellbare Elektroden derart angebracht sind, dass ihre Auswechselung ohne Abstellung des Wassers ermöglicht ist.

Verfahren zur Geschmacksverbesserung unvergohrener Auszüge aus Getreidemalz durch Behandlung derselben mit Wasserstoffsuperoxydlösungen von E. Jacobsen (D. R. P. Nr. 107 500). Unvergohrene Auszüge aus Getreidemalz werden, um ihren Geschmack zu verbessern, bez. um sie geschmacklos zu machen, mit einer Wasserstoffsuperoxydlösung behandelt, indem man 100 g käufliches Malzextract mit 16 cc einer 30proc. Wasserstoffsuperoxydlösung (0,5 Proc. H_2O_2) eine Stunde stehen lässt, darauf $^1/_2$ Stunde kocht, vom ausgeschiedenen Eiweiss abfiltrirt und eindampft.

Bierfilter von O. Fromme (D. R. P. Nr. 113 930), — A. Siegel (D. R. P. Nr. 109 880), — J. Kern, (D. R. P. Nr. 110 617), — F. Schwarz (D. R. P. Nr. 114 837), — N. Minuth (D. R. P. Nr. 109 606).

Sättigung von Getränken in Fässern mit Kohlensäure von H. Mackes (D. R. P. Nr. 112 304).

Lagern des Bieres. Nach F. Schäfer (D. R. P. Nr. 110 679) besitzt jedes Lagerfass eine durch dasselbe hindurchgehende oder an demselben angebrachte Kühlvorrichtung, durch welche die Erzielung einer unabhängig für jedes Fass veränderlichen Temperatur ermöglicht und das Bier dem in jedem Fass obwaltenden Stadium des Nachgährungs- und Lagerungsprocesses entsprechend gekühlt wird.

Kohlensäure in Brauerei-Gährkellern. Nach H. Bickel und K. Herrlig (Z. Brauw. 1900, 448) sind die Schwankungen im Kohlensäuregehalte sehr bedeutend; so war die niedrigste beobachtete Zahl 5,01 ‰, die höchste dagegen 147,35 ‰ in Kopfhöhe. Eine grosse Rolle dabei spielt die Aussentemperatur sowie die Anordnung und Handhabung der Ventilationseinrichtungen. Ueber den Bottichen selbst beobachtete man CO_2-Gehalte von 58,92 ‰, 314,23 ‰, 311,31 ‰, 413,98 ‰, 679,00 ‰ und sogar 799,39 ‰. Der durchschnittliche CO_2-Gehalt der Gährkellerluft beträgt 15 bis 20 ‰. Nach Beobachtungen an den in diesen Räumen zum Theil seit längerer Zeit beschäftigten Arbeitern scheint ein Gehalt der Luft an 1,5 bis 2 ‰ Kohlensäure auf den Organismus des menschlichen Körpers keinerlei ersichtlichen nachtheiligen Einfluss zu haben.

Kohlensäure im Bier bespricht Hantke (Am. Bierbr. 1900, 563). Hoppe-Seyler stellte für die Gährung die Formel auf:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2H_2CO_3.$$

Wenn auch die scharfe Unterscheidung von Kohlendioxyd und Kohlensäurehydrat für die Hauptgährung des Bieres nicht so wichtig erscheint, weil das unbeständige Kohlensäurehydrat unter gewöhnlichem Luftdruck fast vollkommen zerfällt, so ist die Unterscheidung für die Nachgährung unter Druck doch wesentlich. Unter dem Druck nämlich wird das Hydrat nicht so leicht gespalten, und es verbleibt im Bier eine Menge Hydrat, das erst nach dem Ausschänken des Bieres im Glase allmählich Zersetzung erfährt und somit zum Moussiren des Bieres wesentlich beiträgt. Das Hydrat tritt nach Prior mit neutralem phosphorsaurem Kali in Wechselwirkung und erzeugt primäres oder saures phosphorsaures Kali neben doppelkohlensaurem Kali. Letzteres gibt nach dem Einschänken des Bieres, d. i. nach der Druckentlastung Kohlendioxyd ab; und dazu erfolgt noch Zurückwandelung des sauren Phosphates zu neutralem unter Aufnahme des an die Kohlensäure gebundenen Kalis, so dass langsame Schaumbildung erfolgt. Ferner gibt das Kohlensäurehydrat nach einer Annahme von Windisch wegen des Säurecharakters mit dem in der Nachgährung aus Maltodextrinen entstandenen Alkoholen Kohlensäureester. Diese Kohlensäureester bedingen das Aroma des Bieres und zerfallen nach der Aufhebung des Druckes allmählich. Kohlensäurehydrat tritt als Säure wahrscheinlich mit den Eiweissstoffen im Bier, namentlich mit den Aminen, die einen mehr basischen Charakter haben und deshalb Säuren leicht aufnehmen, in Verbindung und trägt

dann zum Schaumbestand bei. Die angegebenen Fälle, in denen Kohlensäurehydrat zur chemischen Bindung kommen, lieferten in der Summe die sog. gebundene Kohlensäure, zum Unterschied von dem leicht entweichenden Kohlendioxyd, kurz „freie Kohlensäure“ genannt. Nach Hantke soll ein gutes Bier etwa 0,2 Proc. gebundene Kohlensäure haben, jedenfalls mehr als die dem Alkohol-Wassergemisch entsprechende Menge lösliche Kohlensäure.

Farbe des Bieres. Nach H. Will (Z. Brauw. 1900, 748) wird diese beeinflusst von der Beschaffenheit des Malzes und des Wassers. Mit sehr hartem Wasser, d. h. solchem, welches an doppelkohlensaurem Kalk reich ist, können lichte, strohgelbe Biere nicht erzielt werden; der Farbenton geht in den unerwünschten rothgelben über. Dagegen eignen sich gypshaltige Wasser, also solche, welche den Kalk an Schwefelsäure gebunden enthalten, vorzüglich für blasse Biere. Enthält das Wasser viel doppelkohlensauren Kalk, so wird die Färbung der Würze dunkler. Gypsreiche Wasser oder künstlich gegypste können aber recht ansehnliche Mengen von doppelkohlensaurem Kalk enthalten, ohne dass die färbende Wirkung des letzteren hervortritt. Auch kohlensaure Magnesia bewirkt ein Dunklerwerden der Würze, wenn gleichzeitig Gypsmangel vorhanden ist. Sodahaltiges Wasser beeinflusst die Farbe der Würze ebenfalls, sobald deren Menge eine gewisse Grenze übersteigt, indem es ein Nachdunkeln verursacht. Bei gleichzeitiger Gegenwart von kohlensaurem Kalk in beträchtlichen Mengen üben schon geringe Mengen Soda auf die Farbe der Würze einen Einfluss aus; ebenso ist dies der Fall, wenn schwefelsaures Natron zugegen ist. Schwefelsaures Natron enthaltendes Wasser für sich soll dunklere Würzen liefern. Chlornatrium ist ganz ohne Einfluss auf die Farbe der Würze. Die allgemein verbreitete Ansicht, dass die Würze durch Eisen gefärbt werde, scheint nicht begründet zu sein. Auch den kieselsauren Alkalien wird ein Einfluss auf die Würzefarbe zugeschrieben. — Bei der Sudhausarbeit färbt die Würze in Folge natürlicher physikalischer und chemischer Vorgänge zu. Von Einfluss ist ferner die Art und Anwendung des Hopfens, der Hefe u. s. w.

Elektricität in der Bierbrauerei. Nach Chapman (J. Brew. 5, 278) hat die Elektricität als solche keinen Einfluss auf die Haltbarkeit des Bieres. Die Producte der Elektrolyse (in der Annahme, dass der elektrische Strom solche in nennenswerther Menge bildet) üben nur ganz geringen Einfluss aus. In jedem Fall aber würde dadurch das Wachsthum der Bakterien gehemmt. Die Menge des in der Luft während eines Gewitters vorhandenen Ozons genügt nicht, um irgend eine merkliche Wirkung auszuüben. Jede Wirkung aber würde sich in einer Erhöhung der Haltbarkeit geltend machen. Dass das Bier, ebenso wie auch andere Nahrungsmittel, während eines warmen Gewitters sich leichter verändert, als unter normalen Verhältnissen, ist bekannt; doch kann in keinem Fall die Elektricität als directe oder indirecte Ursache betrachtet werden. Man kann sich dies vielmehr damit erklären, dass

die meteorologischen Verhältnisse, wie sie beim Gewitter herrschen, gerade auch die Infection durch Bakterien und deren Vermehrung begünstigen. Die Gewitter treten zumeist in warmer Jahreszeit auf, wo die Luft mit den mikroskopischen Bierschädlingen erfüllt ist. Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass die merklichen barometrischen Schwankungen, die einem Gewitter gewöhnlich voraufgehen, den oberen Schichten des „lebenden“ Bodens eine an Mikroorganismen reiche Luft entziehen und auf diese Weise die an sich schon beträchtlichen Möglichkeiten einer Infection durch Bakterien vermehren.

Die flüchtigen Säuren im Bier bestimmte E. Späth (Z. anal. 1899, 745). Bei dem Sauerwerden von Bieren, besonders von solchen aus Landbrauereien, welche im Winter eingebraut bis in den Herbst hinein zum Ausschank kommen, ist die Säurezunahme häufig auf eine stark vermehrte Milchsäurebildung zurückzuführen, zumal wenn bei der Herstellung, besonders aber bei der Aufbewahrung der Biere die Reinlichkeit ausser Acht gelassen wird. Derartige Biere lassen auch unter dem Mikroskope die meist reichliche Anwesenheit von Milchsäurebakterien erkennen. Die Essigsäure ist in vielen dieser sauer gewordenen Biere keineswegs in auffallender Weise vermehrt, ja, in manchen derselben nur in einer auch in normalen Bieren vorkommenden Menge zugegen. — Von 45 untersuchten Bieren war nur bei 6 Proben die beim Sauerwerden gebildete Säure auf die entstandene Essigsäure zurückzuführen, während bei sämmtlichen anderen Bieren die Zunahme der Säure lediglich durch die neugebildete, häufig stark vermehrte Milchsäure veranlasst war und die Essigsäure sogar in der Mehrzahl dieser Proben ganz in den Hintergrund getreten war. Von 35 anerkannt sauren nicht neutralisirten Bieren schwankte die Gesammtsäure zwischen 2,3 cc und 4,5 cc Normalalkali, für 100 cc Bier die flüchtige Säure zwischen 0,3 cc entsprechend 0,0204 g Essigsäure und 1,70 cc entsprechend 0,102 g Essigsäure.

Das Milchsäurebakterium des Berliner Weissbieres untersuchte Neumann (W. Brauer. 1900, 608). Darnach unterscheidet sich das in der Weissbierbrauerei thätige Milchsäurebakterium von dem in der Brennerei verwendeten, dessen günstigste Entwickelungstemperatur bei 45 bis 50° liegt, ganz beträchtlich. Letzteres ist, da seine Entwickelung viel üppiger und die von ihm gelieferte Säuremenge bedeutend grösser ist (100 cc Maische = 1,25 Normal-Natron), ein viel energischer wirkendes Schutzmittel gegen andere Bakterien als ersteres.

Berliner Weissbier. Nach F. Schönfeld (W. Brauer. 1900, 267) hat sich das Verfahren, die Würze nicht zu kochen, so allgemein in der Anschauung des Weissbierbrauers festgewurzelt, dass es als erste und unumstössliche Grundregel für die Herstellung des echten Berliner Weissbieres gilt. Nach der Ansicht des Kenners darf ja auch die Weisse nur allein durch die Flaschenbehandlung trinkreif werden. Auch diese Reifung auf der Flasche ist eine unentbehrliche Bedingung zur Erzeugung des wahren und echten Weissbieres. Die Verfahren von

Schanderl und Barth, die Nachgährung und Reife in grossen, fest geschlossenen Behältern unter dem sich bei der Nachgährung selbst erzeugenden Kohlensäuredruck vollziehen zu lassen, sind nicht geeignet, ein im Sinne des echten Weissbiertrinkers vollwerthiges und typisches Weissbier zu erzeugen. Obgleich ja diese in grossen eisernen Bütten von Statten gehende Nachgährung und Reife unter denselben Verhältnissen sich vollzieht wie die Nachreife auf der Flasche, wird für den alten Weissbierkenner der Geschmack eines solchen, schon in der Brauerei trinkfertig abgegebenen, blanken Weissbieres ein ganz anderer sein als bei dem auf der Flasche reif gewordenen Biere. Es muss zugegeben werden, dass, wenn auch im Prinzip die Gährung und Reife auf der Flasche dieselbe ist wie in den grossen Standfässern, insofern sich hier wie dort Kohlensäure in reichlichster Menge bilden kann, Milchsäurebakterien sich auch in beiden Fällen gleich stark entwickeln können und somit Säuerung und Schaumhaltigkeit gleich gut entstehen, dennoch kleine Unterschiede im Geschmack auftreten können, da, wenn auch die durch die Lebensthätigkeit der Hefe und Milchsäurebakterien gebildeten Umsatzstoffe vielleicht dieselben sind bez. sein müssten, u. U. die Vergährung und das Wachsthum der Organismen (Hefe und Bakterien) in Folge der verschiedenen Grösse der Gährgefässe (in einem Falle eine kleine Flasche, im anderen ein mehrere Hektoliter fassendes Gefäss) ein etwas verschiedenes und somit auch die Menge der in der gleichen Zeit erzeugten Umsatzstoffe verschieden sein kann. So vermisst der echte Weissbierkenner an diesem blanken Biere die Schärfe, welche eine gute auf der Flasche gereifte Weisse hat. Die Schärfe ist in erster Linie abhängig von der Menge der gebundenen Kohlensäure, welche im Allgemeinen in dem Flaschenbiere nach dem Einschenken in das Glas noch viel reichlicher gebunden ist als in dem blanken Biere und dem ersteren den scharfen, würgenden Charakter verleiht, das letztere aber milder und leerer erscheinen lässt.

Bier mit doppeltem Gesicht. Nach van Laer (C. r. 130, 53) trifft man zuweilen Biere an, welche im durchfallenden Licht klar und blank erscheinen, im auffallenden Licht dagegen trüb. Ihre Farbe, anstatt rein gelb oder braun zu sein, ist matt, wie wenn sie mit einer milchigen Flüssigkeit vermischt wären. Von oben betrachtet scheinen die Flaschen eine trübe Flüssigkeit zu enthalten; die Farbe ist schmutzigweiss mit einer charakteristischen gelben Fluorescenz. Diese Krankheit, welche sich sehr häufig beim Faro und Lambik, seltener und weniger stark jedoch bei Bieren, welche mit Hefe angestellt werden, findet, führt bei den Praktikern in Brüssel den Namen der Doppelsichtigkeit (à double face) oder „tweeskinde“, ein Ausdruck, der an das so verschiedene Aussehen errinnert, welches die Biere zeigen, je nachdem man sie im auffallenden oder im durchfallenden Lichte prüft. Der Fabrikationsfehler steht in enger Beziehung zu der schleimigen Gährung, deren Keime sich so oft in den Faro- und Lambik-Würzen finden, dass sich, wenn man diese Biere bei einer zu hohen Temperatur gähren lässt, kaum ein einziges

Fass findet, dessen Inhalt nicht mit einem Male fadenziehend und doppelsichtig würde. In der Regel bleibt ein mit Hefe angestelltes Bier, wenn es fadenziehend wird, klar; im Laufe der Zeit verschwindet die gummöse Substanz und die Flüssigkeit, sauer geworden, zeigt nur selten doppeltes Gesicht. Die Brüsseler Biere mit spontaner Gährung verhalten sich normal in gleicher Weise, allein es kann vorkommen, dass bestimmte derselben, während sie wieder flüssig werden, doppelte Färbung behalten. Es ist gelungen, aus einem Lambik mit doppeltem Gesicht einen Bacillus, den „Bacillus viscosus bruxellensis", zu isoliren.

Bieranalysen. Ein von einer nordbayerischen Brauerei geliefertes helles Bier hatte nach B. Fischer (Breslauer Jahresb. 1900) im Vergleich mit Original-Pilsner und der in Breslau nach Pilsener Art zubereiteten Biere folgende Zusammensetzung:

	Bayerisch	Original-Pilsner	Breslau-Pilsner
Spec. Gewicht bei 15°	1,01235	1,0143	1,0146
100 g Bier enthalten g:			
Alkohol	2,61	3,49	3,53
Extract nach Ellion	4,67	5,09	4,98
Gesammtsäure als Milchsäure	0,167	0,2415	0,161
Flüchtige Säuren als Essigsäure	0,0118	—	—
Kohlensäure	0,454	0,3162	0,322
Glycerin und Harze	0,167	0,2138	0,226
Mineralbestandtheile	0,214	0,2146	0,227
Phosphorsäure P_2O_5	0,098	0,0912	0,098
Schwefelsäure SO_3	0,0085	0,0099	0,0072
Maltose	1,024	1,3414	1,256
Dextrin	2,141	2,290	2,262
Stickstoff in organischer Bindung	0,0681	0,0601	0,0749
Extractgehalt der Stammwürze	9,79	12,06	12,04
Vergährungsgrad	52,3	57,7	58,6

Nürnberger Biere. 48 Proben von in Nürnberg ausgegebener Biere ergaben:

Dunkle Biere aus Nürnberger Brauereien.

Gehalt an	Niedrigster		Höchster		Mittlerer	
Alkohol	3,46	(3,03)	4,47	(4,25)	3,84	(3,46)
Extract	4,80	(4,98)	6,63	(7,14)	5,86	(6,11)
Freie Säure in cc Normalalkali	2,18	(1,70)	2,88	(2,30)	2,48	(2,03)
Mineralbestandtheile	0,1724		0,2244		0.2074	
Berechneter Ursprünglicher Extractgehalt der Würze	11,98	(11,32)	14,31	(14,20)	13,23	(12,80)
Vergährungsgrad	50,41	(45,41)	64,28	(58,80)	55,68	(52,39)
Theile Extract auf 1 Th. Alkohol	1,07	(1,41)	1,88	(2,32)	1,53	(1,78)

Dunkle Biere aus auswärtigen Brauereien.

Gehalt an	Niedrigster		Höchster		Mittlerer	
Alkohol	3,58	(3,14)	4,77	(4,37)	4,07	(3,79)
Extract	4,75	(4,90)	7,10	(6,93)	5,79	(5,80)
Freie Säure in cc Normalalkali	2,02	(1,84)	2,96	(2,10)	2,60	(1,98)
Mineralbestandtheile	0,1616		0,2448		0,2108	
Berechneter Ursprünglicher Extractgehalt der Würze	12,53	(12,05)	14,70	(14,42)	13,60	(13,19)
Vergährungsgrad	51,70	(49,33)	64,53	(60,30)	57,42	(55,56)
Theile Extract auf 1 Th. Alkohol	1,06	(1,15)	1,75	(1,98)	1,43	(1,55)

Helle Biere aus Nürnberger Brauereien.

Gehalt an	Niedrigster		Höchster		Mittlerer	
Alkohol	3,87	(3,03)	4,53	(4,31)	4,22	(3,57)
Extract	4,16	(4,17)	5,99	(6,64)	5,16	(5,48)
Freie Säure in cc Normalalkali	1,70	(1,86)	2,68	(2,08)	2,17	(1,96)
Mineralbestandtheile	0,1774		0,2580		0,2090	
Berechneter Extractgehalt der Stammwürze	11,70	(11,72)	14,50	(13,80)	13,27	(12,46)
Vergährungsgrad	56,24	(48,89)	65,10	(64,40)	61,22	(56,04)
Theile Extract auf 1 Th. Alkohol	1,06	(1,07)	1,33	(2,02)	1,23	(1,56)

Helle Biere aus auswärtigen Brauereien.

Gehalt an	Niedrigster	Höchster	Mittlerer
Alkohol	3,87	4,65	4,22
Extract	4,80	5,79	5,30
Freie Säure in cc Normalalkali	2,22	2,84	2,45
Mineralbestandtheile	0,2000	0,2240	0,2182
Berechneter Ursprünglicher Extractgehalt der Würze	12,51	14,55	13,47
Vergährungsgrad	57,83	63,30	60,64
Theile Extract auf 1 Th. Alkohol	1,11	1,38	1,24

Heilbronner Biere. Dunkle Biere aus Heilbronner Brauereien ergaben:

	höchster	niedrigster Gehalt
Spec. Gew. des Bieres bei 15°	1,021	1,015
Alkohol	3,87	2,72
Extract	6,62	4,90
Berechneter Extractgehalt der Stammwürze	13,13	11,33
Vergährungsgrad	61,3	46,4

Helle (Façon-) Biere aus Heilbronner Brauereien.

	höchster	niedrigster Gehalt
Spec. Gewicht bei 15°	1,025	1,012
Alkohol	4,47	2,72
Extract	7,67	4,97
Berechneter Extractgehalt der Stammwürze	14,37	11,31
Vergährungsgrad	62,2	41,5

Zum Nachweis von Salicylsäure im Bier empfiehlt A. Kwisda (Z. Bierbr. 1900, 203) die Prüfung mit Bromwasser. — Nachweis von Saccharin nach F. Wirthle (Chemzg. 1900, 1035). — Malzsurrogate im Bier nach E. Prior (Z. Nahrung. 1900, 697).

Arac, ein Nationalgetränk der Eingebornen des Jenisseiskschen Gouvernements. Nach F. W. Ludwig (Wratsch 21, 883) wird Kuh- oder Stutenmilch, die etwa 1 Woche in der Jurte der Eingebornen gesäuert

Stati-

Materialverbrauch, Biererzeugung der Brauereien im Brausteuergebiet

Betriebe	Im Rechnungsjahre 1899 im Betrieb gewesene Brauereien	Verbrauch an steuerpflichtigen		
		1. Getreide		
		Geschrot. Gerstenmalz hk	Geschrot. Weizenmalz hk	Sonstiges Getreide hk
Ostpreussen	172	245 258	848	132
Westpreussen	91	146 623	102	—
Brandenburg	575	1 085 866	165 287	525
Pommern	210	149 240	510	—
Posen	139	93 978	9 540	—
Schlesien	658	563 159	545	—
Prov. Sachsen	489	470 752	4 732	3371
Schleswig-Holstein	541	253 714	12	—
Hannover	346	294 900	1 874	—
Westfalen	712	738 254	90	—
Hessen-Nassau	223	427 058	165	—
Rheinland	759	1 043 136	39	989
Hohenzollern	188	29 450	—	—
Königreich Preussen	5103	5 541 388	183 744	5017
Sachsen	649	755 040	354	1019
Hessen	142	306 629	—	11
Mecklenburg	281	72 028	22	—
Thüringen einschl. Allstedt	650	486 956	284	13
Oldenburg	66	40 962	—	—
Braunschweig	62	110 213	479	—
Anhalt	68	89 909	361	—
Lübeck	23	21 566	—	—
Bremen	14	63 488	7	—
Hamburg	25	131 096	148	—
Bierbrauereien überhaupt	7083	7 619 275	185 399	6060
Im Vorjahr	7312	7 444 983	194 719	4664

hat und in Gährung übergegangen ist, der Destillation unterworfen. Nachdem der durch die Gährung des Milchzuckers gebildete Alkohol übergetrieben ist, wird der Rückstand noch zu Speisezwecken gebraucht. Der **Arac** enthielt 7,32 bis 11,0 Vol.-Proc. Alkohol, 0,164 bis 0,272 Vol.-Proc. Fuselsöl, ausserdem 0,054 bis 0,081 Proc. Essigsäure, 0,027 bis 0,031 Proc. Milchsäure.

Der javanische Ragi wurde von C. Wehmer (C. Bakt. 1900, 610) untersucht. „Ragi" ist die malayische Bezeichnung für das im

tik.

n Rechnungsjahre 1899 (1. April 1899 bis 31. März 1900).

raustoffen in den Bierbrauereien				Biererzeugung in den Bierbrauereien		
2. Malzsurrogate						
Reis	Zucker aller Art	Syrup aller Art	Sonstige Malzsurrogate	obergähriges Bier	untergähriges Bier	Ueberhaupt
hk	hk	hk	hk	hl	hl	hl
6 791	781	45	437	305 698	916 328	1 222 026
3 400	1 193	—	328	149 738	652 456	802 194
1 629	18 013	1030	2 068	2 157 899	4 588 064	6 745 963
7 968	943	167	576	106 704	746 222	852 926
733	164	11	521	190 411	424 161	614 572
2 860	1 130	9	2 460	867 355	2 431 842	3 299 197
1 868	4 276	50	1 738	481 831	2 308 485	2 790 316
2 267	2 214	—	664	234 280	1 280 109	1 514 389
11 864	740	38	436	128 288	1 536 995	1 665 283
8 507	216	—	87	78 209	3 696 885	3 775 094
5 752	724	2	31	7 836	2 165 250	2 173 086
34 860	3 171	13	461	797 247	4 984 177	5 781 424
386	—	—	—	2 664	136 385	139 049
88 885	33 565	1365	9 807	5 508 160	25 867 359	31 375 519
591	2 827	90	3 415	1 160 550	3 603 439	4 763 989
1 539	4	—	—	311	1 494 096	1 494 407
2 667	556	12	221	112 688	364 505	477 193
479	565	2	397	148 462	2 370 501	2 518 963
4	33	—	15	25 812	191 774	217 586
308	541	6	353	40 815	573 887	614 702
20	877	1	307	81 277	420 335	501 612
—	70	—	118	34 804	88 156	122 960
1 827	1 292	—	115	12 465	330 946	343 411
1 770	1 793	39	1 187	155 507	620 273	775 780
98 090	42 123	1515	15 931	7 280 851	35 925 271	43 206 122
102 254	36 720	1606	17 013	7 566 770	34 698 630	42 265 400

Archipel ausschliesslich von Chinesen hergestellte Fabrikat, jene pilzhaltigen Reismehlkuchen, wie sie in Südostasien für Verzuckerungszwecke allgemein in Gebrauch zu sein scheinen. Gleich dem in Hinterindien fabricirten ist es der Sitz einer Reihe von Mucorineen. Von der hier fehlenden centralen Durchbrechung abgesehen, ähneln die platten, kreidigen Reismehlkuchen ganz dem aus Singapore stammenden Material der chinesischen „Hefe“ und auch wohl dem von Saïgon, nur sind sie etwas derber und grösser. Wenigstens gilt dies für das Muster aus Kagok-Tegal (Ostjava). Die kreidigen, gut thalergrossen, etwas gewölbten, dicken Kuchen lassen sich leicht zu einem groben Pulver zerbröckeln, sind von nicht unangenehmem, schwach mehligem Geruch und weisen in Präparaten nach Abschwemmen des Reismehles unschwer mancherlei Pilzelemente (zumal stark lichtbrechende ovale, relativ dünnwandiger Gemmen) auf. Man stellt sie auf Java in ganz ähnlicher Weise dar wie auf dem Continent. Zerrieben und befeuchtet, findet alsbald auch hier lebhafte Mucorineenentwickelung statt. Noch nach 5jähriger Aufbewahrung gab das gleiche Material in Kürze dichte Vegetationen, scheint also kaum durch die Zeit beeinflusst zu sein. Wehmer beschreibt den „Mucor javanicus“, dessen Keime sich reichlich in den Hefekuchen von Singapore wie von Kagok-Tegal, in letzteren noch nach 5 Jahren entwickelungsfähig und in grosser Zahl rasch auskeimend, vorfanden.

Vergleichende Zusammenstellung der Gesammt-Einnahmen vom Bier in den deutschen Steuergebieten.

Rechnungsjahre: 1. April bis 31. März	Steuergebiete					
	Brausteuergebiet	Bayern	Württemberg	Baden	Elsass-Lothringen	zusammen
	1000 Mk.					
1880	18 696,7	28 789,3	5732,0	3268,7	1855,6	58 342,3
1881	18 923,2	30 124,9	7463,6	3968,8	1815,1	62 295,6
1882	19 600,9	28 971,0	7200,9	3887,3	1615,3	61 275,4
1883	20 798,8	29 143,4	7322,3	3991,9	1688,5	62 944,9
1884	21 843,8	29 677,1	7282,8	4086,2	1727,5	64 617,4
1885	22 098,1	30 082,2	7021,2	4116,3	1561,5	64 879,3
1886	23 998,8	30 674,9	8134,6	4323,6	1705,3	68 837,2
1887	25 128,4	32 298,0	8759,5	4891,0	1939,2	73 016,1
1888	26 645,5	31 928,5	7865,5	4990,4	1953,1	73 383,0
1889	29 648,9	33 216,6	8502,3	5373,3	2076,2	78 817,3
1890	30 239,7	30 893,2	8653,0	5527,1	2303,9	77 616,9
1891	30 322,2	30 753,7	8500,9	5400,9	2584,5	77 562,2
1892	30 870,2	32 326,3	9226,6	5653,8	2756,4	80 833,3
1893	32 133,4	31 755,6	8198,7	5644,6	2808,9	80 541,2
1894	31 978,7	31 939,3	8281,0	5696,9	2745,5	80 641,4
1895	34 633,4	33 794,3	9179,9	6240,6	3193,3	87 041,5
1896	35 376,5	34 008,1	8863,8	7170,7	3059,5	88 478,6
1897	37 392,6	35 629,9	9350,5	6521,9	3145,3	92 040,2
1898	37 929,1	36 136,1	9109,1	7753,2	3437,8	94 365,3
1899	39 009,4	36 023,8	9111,7	8211,8	3584,3	95 941,0

Verbrauch steuerpflichtiger Braustoffe und Biergewinnung im Brausteuergebiet.

Rechnungsjahre: 1. April bis 31. März	Verbrauch an steuerpflichtigen Braustoffen						Menge des gewonnenen Bieres		Zu 1 hl Bier aller Sorten wurden durchschnittlich neben einander verwendet	
	Getreide		Malzsurrogate							
				Hierunter						
	im Ganzen	Hierunter geschrotenes Gerstenmalz	im Ganzen	Reis	Zucker aller Art	Syrup aller Art	obergähriges	untergähriges	Getreide und Reis	Malzsurrogate
	hk	hk	hk	hk	hk	hk	hl	hl	k	k
1880	4 307 944	4 154 597	21 387	3 037	18 795	1669	7 931 107	13 204 924	20,40	0,09
1881	4 300 995	4 156 045	22 823	3 080	14 972	1695	7 813 817	13 502 165	20,19	0,09
1882	4 469 280	4 328 286	22 611	3 755	13 591	1598	7 901 207	14 211 973	20,23	0,09
1883	4 725 731	4 578 015	24 659	4 924	14 136	1584	8 071 496	15 320 423	20,22	0,08
1884	4 932 808	4 794 675	28 429	6 224	15 554	1951	8 384 185	16 229 242	20,07	0,09
1885	4 875 006	4 733 616	30 450	6 547	16 175	2319	8 081 157	16 209 532	20,09	0,10
1886	5 329 643	5 173 669	36 350	6 803	21 195	2613	8 715 599	17 849 947	20,09	0,11
1887	5 503 903	5 354 779	43 312	9 684	25 434	2358	8 503 919	18 971 927	20,07	0,12
1888	5 733 498	5 592 625	49 528	12 735	27 887	1855	8 396 666	20 259 009	20,05	0,13
1889	6 326 405	6 155 845	71 170	20 648	38 827	1648	8 989 271	23 190 944	19,72	0,16
1890	6 306 244	6 127 897	93 653	32 592	46 654	2077	8 327 202	23 943 050	19,64	0,19
1891	6 307 514	6 136 810	87 538	43 053	31 688	1919	7 841 405	24 778 232	19,47	0,14
1892	6 330 765	6 168 393	87 164	50 767	23 649	2129	7 664 839	25 498 919	19,24	0,11
1893	6 538 787	6 356 370	91 535	51 074	27 468	1641	7 522 307	26 854 999	19,15	0,12
1894	6 435 636	6 246 062	109 090	67 805	27 922	1651	7 111 305	26 856 048	19,15	0,12
1895	7 029 267	6 824 308	119 382	75 782	28 551	1757	7 884 114	29 841 501	18,88	0,12
1896	7 118 439	6 914 923	121 055	75 957	29 576	1558	7 544 730	30 803 611	18,76	0,12
1897	7 590 880	7 380 322	142 067	93 669	31 732	1474	7 777 049	33 654 123	18,55	0,12
1898	7 644 366	7 444 983	157 596	102 254	36 720	1606	7 566 770	34 698 630	18,33	0,13
1899	7 810 734	7 619 275	157 663	98 090	42 123	1515	7 280 851	35 925 271	18,30	0,14

Bierverbrauch in den deutschen Steuergebieten und im Zollgebiet.

Rechnungsjahre: 1. April bis 31. März	Biergewinnung	Einfuhr	Ausfuhr	Muthmaasslicher Verbrauch überhaupt	Muthmaasslicher Verbrauch auf den Kopf der Bevölkerung
	1000 hl				l
1. Brausteuergebiet.					
1880	21 136	650	588	21 198	62,2
1881	21 316	736	684	21 368	62,3
1882	22 113	815	714	22 214	64,2
1883	23 392	905	767	23 530	67,5
1884	24 613	1014	879	24 748	70,4
1885	24 291	1102	914	24 479	69,0
1886	26 565	1252	721	27 096	75,7
1887	27 476	1381	784	28 073	77,5
1888	28 655	1568	683	29 540	79,9
1889	32 189	1759	458	33 490	88,5
1890	32 279	1868	378	33 769	87,8
1891	32 632	1941	336	34 237	87,9
1892	33 171	2097	325	34 943	88,7
1893	34 385	2218	319	36 284	91,1
1894	33 974	2226	284	35 916	88,9
1895	37 733	2362	375	39 720	97,1
1896	38 356	2404	350	40 410	97,4
1897	41 436	2476	339	43 573	103,3
1898	42 269	2512	322	44 459	103,8
1899	43 209	2654	358	45 505	104,4
2. Bayern.					
1880	11 826	37	748	11 115	210,7
1881	12 341	37	890	11 488	216,3
1882	12 112	35	988	11 159	209,0
1883	12 265	38	1106	11 197	208,9
1884	12 608	43	1245	11 406	211,9
1885	12 665	40	1381	11 324	209,1
1886	13 096	43	1575	11 564	212,3
1887	13 711	42	1680	12 073	220,2
1888	13 526	43	1861	11 708	212,4
1889	14 284	51	2019	12 316	222,1
1890	14 427	52	2147	12 332	221,2
1891	14 490	49	2199	12 340	219,4
1892	15 104	50	2302	12 852	227,3
1893	15 025	52	2388	12 689	222,6
1894	15 186	53	2387	12 852	223,5
1895	16 034	59	2472	13 621	235,8
1896	16 206	61	2543	13 724	234,3
1897	16 982	62	2583	14 461	243,5
1898	17 455	69	2646	14 878	247,6
1899	17 739	71	2768	15 042	247,5

Rechnungsjahre: 1. April bis 31. März	Biergewinnung	Einfuhr	Ausfuhr	Muthmaasslicher Verbrauch	
				überhaupt	auf den Kopf der Bevölkerung
	1000 hl				l
3. Württemberg.					
1880	3396	33	77	3352	170,1
1881	3248	33	71	3210	162,4
1882	3042	40	63	3019	152,5
1883	3084	42	60	3066	154,5
1884	3028	49	61	3016	151,6
1885	2879	49	58	2870	143,8
1886	3306	59	59	3306	164,8
1887	3558	71	58	3571	177,0
1888	3154	73	59	3168	156,3
1889	3419	79	64	3434	169,0
1890	3508	78	64	3522	173,0
1891	3454	81	63	3472	169,9
1892	3749	92	64	3777	184,2
1893	3478	95	59	3514	171,1
1894	3493	94	60	3527	171,0
1895	3885	106	62	3929	188,9
1896	3795	101	67	3829	183,1
1897	4100	101	79	4122	194,8
1898	4069	104	90	4083	191,2
1899	4128	111	100	4139	192,2
4. Baden.					
1880	1155	91	42	1204	76,8
1881	1189	100	62	1227	77,9
1882	1167	94	59	1202	76,1
1883	1221	97	90	1228	77,5
1884	1236	110	88	1258	79,0
1885	1244	111	88	1267	79,2
1886	1302	124	95	1331	82,8
1887	1484	133	114	1503	93,1
1888	1509	148	126	1531	94,3
1889	1631	169	158	1642	100,9
1890	1679	175	166	1688	103,9
1891	1643	169	162	1650	99,2
1892	1714	180	169	1725	103,0
1893	1710	185	176	1719	102,1
1894	1728	184	176	1736	102,5
1895	1914	185	199	1900	110,5
1896	2192	211	217	2186	126,1
1897	2741	209	226	2724	154,8
1898	2947	229	252	2924	164,2
1899	3095	244	248	3091	171,6

Rechnungsjahre: 1. April bis 31. März	Biergewinnung	Einfuhr	Ausfuhr	Muthmaasslicher Verbrauch überhaupt	Muthmaasslicher Verbrauch auf den Kopf der Bevölkerung
	1000 hl				l
			5. Elsass-Lothringen.		
1880	982	138	275	840	53,7
1881	942	156	275	823	52,5
1882	816	160	246	730	46,6
1883	823	174	236	761	48,6
1884	802	179	205	776	49,5
1885	691	176	167	700	44,7
1886	720	188	146	762	48,6
1887	778	215	125	868	55,3
1888	759	229	111	877	55,8
1889	798	243	111	930	59,1
1890	837	264	80	1021	63,7
1891	875	250	70	1055	65,6
1892	912	269	58	1123	69,6
1893	907	281	48	1140	70,5
1894	869	275	32	1112	68,6
1895	997	325	30	1292	78,8
1896	937	319	24	1232	74,8
1897	964	330	27	1267	76,0
1898	1058	357	30	1385	82,3
1899	1128	352	30	1450	85,7

Die Biererzeugung in Oesterreich betrug im J. 1898 19421645 hl, im J. 1899 19737658 hl. Von den in den letzten beiden Jahren erzeugten Mengen entfielen auf:

	1899	1898
Böhmen	9083607 hl	8652975 hl
Niederösterreich	3781100	3959081
Mähren	2028636	1920861
Galizien	1113337	1031949
Oberösterreich	1058665	1202167
Steiermark	923510	942254
Salzburg	439814	434059
Schlesien	411893	402596
Tyrol und Vorarlberg	401536	384144
Kärnten	220145	214061
Bukowina	124731	111783
Krain	76024	91315
das österreichisch-illyrische Küstenland	74660	74400

Dänemark erzeugte Bier (Tonnen à 1,3139 hl):

	steuerpflichtig	steuerfrei
1892/93	552473	918533
1893/94	587420	941536
1894/95	613279	952751
1895/96	675506	990524
1896/97	710392	1032302
1897/98	729708	1040578
1898/99	774195	1116997

Schweizer Bierbrauereien lieferten im J. 1898 in 266 Brauereien 2 107 100 hl Bier, 1897 nur 1 992 900 hl, davon in den Kantonen

Zürich . . .	in 28 Brauereien	476 000	(1897: 475 000 hl)
Basel Stadt .	„ 7 „	295 000	(1897: 272 000 „)
Aargau . .	„ 28 „	254 000	(1897: 234 000 „)
Bern . . .	„ 39 „	224 000	(1897: 212 000 „)
St. Gallen . .	„ 45 „	223 000	(1897: 206 000 „)
Luzern . .	„ 9 „	120 000	(1897: 116 000 „)

Die Bierbrauereien in Grossbritannien und Irland lieferten an Bier (Barrels à 163,5 *l*):

	1899	1898	1897
in England und Wales . . .	32 152 264	31 136 892	30 463 225
„ Schottland	2 205 149	2 128 190	2 037 086
„ Irland	3 046 970	2 919 486	2 812 724
zusammen	37 404 383	36 184 568	35 313 035

Auf Hektoliter berechnet betrug im J. 1899 die gesammte Biererzeugung 61 156 166 hl, wovon 921 005 hl zur Ausfuhr und 60 235 161 hl für den einheimischen Verbrauch bestimmt waren. In den letzten drei Jahren betrug in hl:

	die Gesammt-Erzeugung	davon waren bestimmt zur Ausfuhr	zum einheimischen Verbrauch
1897	57 736 812 hl	910 907 hl	56 825 905 hl
1898	59 161 769	916 257	58 245 512
1899	61 156 166	921 005	60 235 161

Die gesammte Biererzeugung Belgiens im J. 1899 lässt sich auf rund 14 Millionen hl schätzen; für das Jahr zuvor wurde sie amtlich auf 13 509 046 hl geschätzt.

Bierbrauerei in Frankreich. Es wurden nach dem bis zum 1. Juni 1899 geltenden Steuersystem in Frankreich im J. 1899 im Vergleich zum Jahre zuvor an Bier gewonnen:

	1899 (5 Monate)	1898 (12 Monate)
Starkes Bier zu 3,75 Frcs. Steuer für 1 hl . .	2 449 097 hl	5 276 320 hl
Dünnbier zu 1,25 Frcs. Steuer für 1 hl . . .	1 998 221	4 267 018
Bier in den Hospizen	4 863	14 301
überhaupt	4 452 181	9 557 639

Am 1. Juni 1899 trat an Stelle der bisherigen Bierfabrikationssteuer eine neue Steuer von 50 Centimes an Prinzipalsatz und Zuschlagsdecimen für den Hektolitergrad Würze, d. h. für 1 hl Würze und den bei der Temperatur von 15 Centigrad ermittelten Grad der specifischen Schwere über 100 (Schwere des Wassers).

Auf Grund dieses neuen Steuersatzes wurden in den sieben letzten Monaten des Jahres 1899 im Ganzen 29 722 223 Hektolitergrade Würze gewonnen. Wegen der Abweichung der beiden Steuerarten von einander lässt sich die Biererzeugung Frankreichs im Jahre 1899 mit derjenigen früherer Jahre nicht vergleichen.

In den Vereinigten Staaten von Amerika sind in dem am 30. Juni 1900 beendeten Fiscaljahre 1899/1900 im Ganzen 39 330 848 Barrels (à 117,5 *l*) Malzgetränke erzeugt bez. verkauft worden gegen 36 581 114 Barrels im Jahre zuvor. Es wurde an Bier verkauft bez. erzeugt in den letzten Fiscaljahren:

1879/80	13 347 111 Barrels
1884/85	19 185 953
1889/90	27 561 944
1890/91	30 497 209
1891/92	31 856 626
1892/93	34 591 179
1893/94	33 362 373
1894/95	33 589 784
1895/96	35 859 250
1896/97	34 423 094
1897/98	37 493 306
1898/99	36 581 114
1899/1900 . . .	39 330 848

Spiritus.

Herstellung von Spiritus. Nach F. Hasslacher (D. R. P. Nr. 105 565) werden die betreffenden Rohstoffe in einem verschliessbaren Gefäss gedämpft, gemaischt und vergohren.

Zur Herstellung aromatischen Branntweins aus vergohrenen Würzen werden nach E. Barbet (D. R. P. Nr. 114 481) die bei diesem Verfahren verwendeten Würzen aus möglichst reinem Zucker oder Stärkematerial hergestellt und vor der Vergährung mittels organischer Säure angesäuert. Die vergohrene und in Folge ihrer Vergährung mit Kohlensäure imprägnirte Würze wird vor ihrer Destillation auf die Pasteurisirungstemperatur (etwa 60°) oder darüber in geschlossenen Gefässen unter Druck erhitzt, wobei man in die heisse Würze Gährungskohlensäure einleitet. Aus der so behandelten Würze wird schliesslich in bekannter Weise der Branntwein mittels Destillation abgetrieben und letzterer einer künstlichen Alterung mittels Wärme unterzogen. Die beim Einleiten der Gährungskohlensäure in die heisse Würze unter Druck zum Theil entweichenden, leicht flüchtigen Producte werden condensirt und dem fertigen Branntwein behufs Erhöhung seines Aromas zugesetzt.

Alkohol und Presshefe mittels Mucedineen. Nach Barbet (Z. Spirit. 1900, 127 u. 338) werden die Getreide- (insbesondere Mais-) Körner mit Hilfe einer besonderen Mühle in 4 bis 8 Stücke zerkleinert und sodann unter Säurezusatz gekocht, um die Stärke theilweise zu verzuckern. Besonders empfehlenswerth ist hierbei die Verwendung von Salzsäure in der Menge von 1 bis 5 Proc. von dem Gewicht des Getreides. In das Kochgefäss wird zunächst heisses Wasser und die Säure gegeben (zweckmässig ersetzt man aber das heisse Wasser durch Schlempe von einer vorhergehenden Operation), bringt diese saure Flüssigkeit zum Kochen und trägt nun allmählich den gebrochenen Mais ein. Es wird alsdann 1 bis 3 oder 4 Stunden lang, je nach der Menge der verwendeten Säure, gelinde gekocht, bis nach Jodzusatz keine Blaufärbung mehr eintritt. Die in Lösung gegangenen Bestandtheile werden von den Trebern getrennt. Man erhält einerseits nicht caramelisirte Treber, die vollkommen frei von Stärke und von der bei der Behandlung des

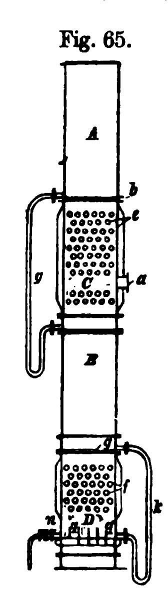
Getreides verwendeten Säure sind, und anderentheils eine Flüssigkeit, welche hauptsächlich Dextrine und Dextrose enthält. Die saure Würze wird theilweise mit Kreide, Kalk oder Soda gesättigt, jedoch nur so weit, dass deren Filtration durch eine Filterpresse ermöglicht wird, um die Flüssigkeit von mitgerissenen festen Bestandtheilen zu befreien und sie auf diese Weise zur Erzeugung von Presshefe geeignet zu machen. Die filtrirte, noch etwas saure Flüssigkeit lässt man in die geschlossenen und mit Rührwerk versehenen Gährbottiche einfliessen und erhitzt sie in diesen zum Kochen, um sie steril zu machen. Die Temperatur von 100° genügt zu diesem Zweck in Folge der Anwesenheit von Säure. Die Flüssigkeit wird hierauf unter Umrühren und Einführen von steriler Luft abgekühlt und dann die vorhandene Säure neutralisirt, indem man unter aseptischen Vorsichtsmaassregeln die vorher berechnete Menge einer concentrirten Sodalösung hineinbringt, die an sich steril ist. In die neutralisirte und bis auf etwa 35 bis 38° heruntergekühlte Würze impft man unter Umrühren der Flüssigkeit eine reine Mucedineencultur ein. Die Verzuckerung vollzieht sich sehr rasch, da die Flüssigkeit schon 20 bis 50 Proc. Dextrose enthält und nur noch 50 bis 80 Proc. Dextrin in Zucker umzuwandeln sind. Nach Verlauf von einigen Stunden wird der Bottich etwas mehr abgekühlt und hierauf Hefe eingebracht, um die alkoholische Gährung zu beschleunigen. Der ganze Vorgang spielt sich im geschlossenen Bottich unter Ausschluss der athmosphärischen und beständiger Einführung von sterilisirter Luft ab. In Folge dessen erhält man beinahe die theoretische Ausbeute an Alkohol, wenn man für vollständige Auslaugung der Treber Sorge getragen hat. Nach beendeter Gährung wird die Flüssigkeit, welche sich sehr leicht filtriren lässt, durch eine Filterpresse gedrückt, in welcher das Gemisch von Hefe und Mucedineen zurückbleibt. Die so gewonnene Hefe ist sehr weiss, da die Temperatur von 100° nicht überschritten worden ist. Durch Destillation der von der Hefe getrennten Würze wird so ein Rohspiritus erster Qualität erhalten.

Maischeentschaler bespricht H. Lange (Z. Spirit. 1900, 35). Die Hefezellen haben das Bestreben, nach beendeter Hauptgährung zu Boden zu sinken und in den Zustand der Ruhe zu treten. Die in der Maische vorhandenen Schalen und Treber aber wirken diesem Vorgang entgegen, indem sie, durch die aufsteigende Kohlensäure emporgehoben, den Hefezellen gleichsam als Transportmittel dienen und sie nöthigen, immer wieder mit emporzusteigen und den Ort ihrer Thätigkeit ununterbrochen zu verlegen. In vollständig entschalten Maischen fehlen diese Träger der Hefezellen. Letztere setzen sich daher zu Boden, hören auf zu arbeiten, und die Nachgährung wird in Folge dessen eine matte, so dass die Bottiche am 3. Tage vollständig todt dastehen. Aus diesem Grunde würde es als ein verfehltes Unternehmen bezeichnet werden müssen, wenn Jemand sämmtliche Schalen aus der Maische entfernen wollte, ohne die für den Gährungsverlauf unentbehrliche Aufgabe der Schalen und Treber durch anderweitige, geeignete Maassnahmen zu er-

setzen. Eine solche bietet sich in der beweglichen Gährbottichkühlung. Ohne dieselbe werden die Vortheile eines Entschalers in der That illusorisch.

Apparat zum Entfernen von Aldehyd (Vorlauf) aus Alkoholdämpfen mittels Ueberhitzungsrectification von R. Ilges (D. R. P. Nr. 111 322) besteht aus vier Abtheilungen *ABCD* (Fig. 65), von denen die oberste *A* und die mittlere *B* mit auf Rosten *b* und *g* gelagerten Porzellankugeln angefüllt sind. Die zur Ueberhitzung der Dämpfe dienenden Abtheilungen *C* und *D* sind von Röhren *e* und *f* durchzogen, welche mit gespanntem Wasserdampf geheizt werden. Der Boden der untersten Ueberhitzungsabtheilung *D* ist ausserdem mit Heizrippen *q* versehen, welche ebenfalls durch gespannten Wasserdampf beheizt werden und so angeordnet sind, dass das durch Rohr *k* auf den Boden gelangende Condensat vor seinem Austritt aus dem Apparat einen langen zickzackförmigen Weg zu beschreiben hat. Die fuselfreien, aldehydhaltigen Dämpfe werden durch Stutzen *a* in die Abtheilung *C* geleitet, dort durch die Röhren *e* überhitzt und steigen dann in die Abtheilung *A* auf. Dabei werden die Dämpfe aldehydfrei gemacht, ohne dass aus dem aldehydhaltigen Dampfe Lutter sich bildet und das Condensat verunreinigt. Das nahezu reine, aldehydfreie Condensat aus *A* fliesst durch das Sackrohr *g* in die mittlere Abtheilung *B*, in dieser abwärts und gelangt durch das Sackrohr *k* in die unterste Ueberhitzungsabtheilung *D*. In letzterer wird es einer zweiten Rectification unterworfen und zwar mittels reiner aldehydfreier Spritdämpfe, zu dem Zwecke, die letzten Spuren von Aldehyd daraus zu entfernen. Das Condensat fliesst an den Heizrippen *q* entlang, wird dort überhitzt und tritt endlich vollkommen aldehydfrei durch Rohr *n* aus, während die reinen Spritdämpfe sich an den Heizrohren *f* überhitzen und zur Austreibung der letzten Spuren von Aldehyd des in *B* niederrieselnden Condensates dienen.

Fig. 65.

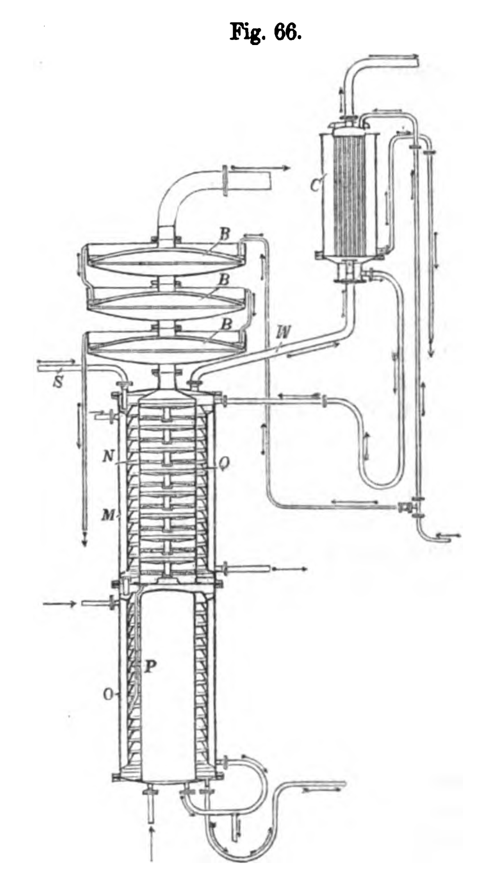


Membranregulator für Destillationsapparate von F. Pampe (D. R. P. Nr. 106 016).

Apparat zum Abscheiden von Vor- und Nachlaufproducten aus Spiritus. Nach M. Strauch (D. R. P. Nr. 108 832) entweichen bei der Erhitzung des in dünner Schicht über Heizflächen rieselnden Spiritus bis auf eine seinem Siedepunkt nahe liegende Temperatur nach Pat. 99 499 mit den Vorlaufdämpfen geringe Mengen von Alkohol. Um diesen Alkohol aus den Vorlaufdämpfen abzuscheiden und gleichzeitig auch etwaige Nachlaufproducte aus dem von Vorlauf befreiten Spiritus zu entfernen, wird der durch das Rohr *S* (Fig. 66) zugeführte Spiritus zunächst in einem mit Dampfmantel *M* versehenen Berieselungsabdampfer *N* erhitzt, wobei die aus den Vorlaufdämpfen mitgenommenen

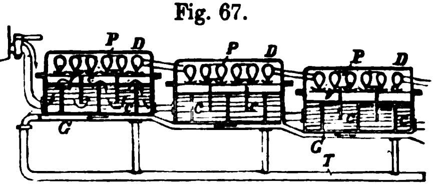
Alkoholdämpfe in einem Dephlegmator *C*, welcher mit dem Verdampfer *N* durch Rohr *W* verbunden ist, verflüssigt werden. Der von Vorlauf freie Alkohol gelangt aus *N* in einen zweiten mit Dampfmantel *O* versehenen Berieselungsabdampfer *P*, in welchem der Alkohol verdunstet wird. Die Alkoholdämpfe entweichen in einen innerhalb des ersten Verdampfers *N* angeordneten Dephlegmator *Q* und aus diesem in die Dephlegmatoren *B* und werden auf diesem Wege von den mitgerissenen Nachlaufdämpfen befreit.

Fig. 66.



Zum Altmachen alkoholischer Flüssigkeiten werden dieselben nach F. Sauer (D. R. P. Nr. 110 484) mit Wasserstoffsuperoxyd gemischt, und zwar in einer von der jeweiligen Qualität der alkoholischen Flüssigkeit abhängigen Menge. Die Mischung wird der Einwirkung von Inductionsströmen ausgesetzt, wobei Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff zerfällt, somit also die Hälfte des Sauerstoffes aus der sehr lockeren Verbindung H_2O_2 gelöst wird und nun als Sauerstoff in statu nascendi einen stark oxydirenden Einfluss auf die alkoholhaltige Flüssigkeit ausübt.

Fig. 67.



Verfahren zum Altern alkoholischer Flüssigkeiten. Nach R. M. de Tangry (D. R. P. Nr. 108 063) werden die alkoholischen Flüssigkeiten durch eine Anzahl communicirender Gefässe *D* (Fig. 67) im Gegenstrom zu dem diese Gefässe beheizenden Mittel, das die Röhren *G T* durchströmt, hindurch geleitet und dabei stufenweise erwärmt. In den Gefässen *D* sind verticale Scheidewände *c* derart angeordnet, dass

die Flüssigkeit im Zickzackweg durch die Gefässe hindurchfliesst. Die durch die Erwärmung verflüchtigten Producte werden durch innerhalb der Gefässe *D* befindliche Condensatoren *P* verdichtet. Die Condensationsproducte fallen in Rinnen *v*, die unterhalb der Condensatoren *P* angeordnet sind, und werden von da aus den Gefässen abgeleitet.

Verfahren zur Steigerung der Wirksamkeit von Holz- oder Knochenkohle, welche für die Filtration von Spiritus oder anderen Flüssigkeiten bestimmt ist, von F. Pampe (D. R. P. Nr. 117 004) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Kohle, welche mit der Atmosphäre in Berührung war und dadurch die Bestandtheile der Luft aufgenommen hat, der Wirkung eines Vacuums von 60 bis 70 cm Quecksilbersäule zum Zweck der Entfernung des leichter flüchtigen Stickstoffes und anderer für die Filtration schädlicher Gase bei reichlicher Zurücklassung des den Filtrationsprocess günstig beeinflussenden, auf der Oberfläche innerhalb der Poren condensirten Sauerstoffes unterworfen wird.

Zur Reinigung von Rohspiritus wird nach J. Friedel und M. Pick (Franz. Pat. Nr. 298 869) eine Emulsion von Aetznatron und Oel erhitzt, bis sich ein Seifenleim gebildet hat. Diese wird dem zu reinigenden Spiritus in einem dicht zu verschliessenden, mit Rührwerk und Dampfschlange versehenen Behälter zugesetzt und die Flüssigkeit unter zeitweisem Rühren etwa 18 Stunden lang auf eine Temperatur von 50° erhalten. Hierauf verdünnt man den Alkohol mit der Hälfte Wasser, rührt kräftig um, kühlt ab und filtrirt die Flüssigkeit, nachdem sich der Seifenleim mit den Unreinigkeiten niedergeschlagen hat, durch ein Sandfilter. Der filtrirte Spiritus wird dann in üblicher Weise rectificirt. — Bei der zweiten Ausführungsform wird das Erhitzen auf 50°, welches stets mit einem gewissen Verlust an Alkohol verbunden ist, vermieden, bez. erst im Destillirapparat vorgenommen. Hierbei wird Aetznatron verwendet, welches man in einem eisernen Kessel mit Wasser kocht und dann dem Alkohol beimischt. Man lässt das Alkali einige Stunden auf den Alkohol einwirken, verdünnt dann den Alkohol einige Stunden vor seiner Filtration mit der Hälfte Wasser, rührt kräftig durch, lässt absitzen und filtrirt schliesslich durch Sand. Dem so behandelten Spiritus wird direct im Rectificationsapparat das Fett oder Oel zugesetzt, das Gemisch hierauf auf 75° erhitzt, 15 bis 20 Minuten zum Absitzen stehen gelassen und dann wie gewöhnlich destillirt. — Um aus Rohspiritus Trinkbranntwein herzustellen, wird dem ersteren auf 1 hl absoluten Alkohols 160 bis 200 g Aetznatron, in Wasser gelöst, in einem verschliessbaren Behälter beigefügt, und das Gemisch wird mittels Rührwerks 5 bis 6 Stunden lang in Bewegung erhalten. Man zieht sodann den Alkohol in einen Rectificationsapparat ab, gibt 10 bis 60 g Fett oder Oel auf 1 hl Alkohol, sowie 20 bis 25 cg essigsaures Silber in wässeriger Lösung (letzterer Zusatz hat den Zweck, Geschmack und Geruch des Alkohols zu verbessern) hinzu und destillirt. Hierauf wird noch Wasser und 600 g Holz- oder Torfkohle auf 1 hl Alkohol zugegeben, einige Stunden gerührt und endlich durch Sand filtrirt.

Spiritusfabrikation in den Tropen nach E. Reuter (Z. Spirit. 1900, 259). Die „Manioca“-Wurzel ist den Kaffern in Mozambique in portugiesisch Süd-Ost-Afrika seit langen Jahren bekannt. Wohl zubereitet gibt sie ein schönes schmackhaftes Gericht. In Peru in Süd-Amerika und in Mozambique in Süd-Ost-Afrika wird sie auf Alkohol verarbeitet, ebenso wird sie in Mexico und in Brasilien auf Stärke und Alkohol verwerthet. Die trockene „Manioca“ hat 12 Proc. Wasser und 65 bis 70 Proc. Stärke und wird ähnlich wie Mais gekocht. 10 Proc. Gerste als Grünmalz genügen zur Verzuckerung der Maische. Die frische „Manioca“ kocht man genau so wie die deutsche Kartoffel und behandelt die Maische in demselben Sinne weiter. Die Gährung der „Manioca“-Maische verläuft im Allgemeinen ruhiger wie die Gährung von Kartoffel-Maische, und ist nach 60- bis 70stündiger Gährdauer die Maische zum Abbrennen reif. Der gewonnene Feinsprit behält auch nach der Rectification einen feinen, würzigen Geschmack. Eine aus Roggenschrot, Darrmalz und süsser Maische bereitete Hefe ist für die „Manioca“-Maische die zuträglichste und gibt gute Erfolge. Eine vollständige Vergährung der Maischen auf 0° B. zu erreichen wie bei Mais, Dari, Kafferkorn und anderen Hülsenfrüchten ist nicht möglich; immerhin aber kann eine Vergährung auf 2° B. erzielt werden. Die Ausbeute aus der „Manioca“-Wurzel ist dem hohen Stärkegehalt entsprechend günstig. Um einen Bottich von 180 hl Inhalt zu füllen, sind 40 hk „Manioca“-Wurzel nothwendig. Zu einem Versuch waren 2955 k trockene „Manioca“-Wurzel geliefert worden. Es ergab sich folgendes Resultat:

Trockene „Manioca“-Wurzel . .	2955 k
Roggenschrot	50
Darrmalz	75
Gerste als Grünmalz	300
Summa	3380 k Maischgut.

Daraus erhielt man 1280 *l* Alkohol à 91 Proc., auf 100 k Material 34,46 *l* à 100 Proc.

Das Kafferkorn ist rund, erreicht die Grösse einer halben Erbse und ist hellgrau in der Farbe. Es ist eine beliebte Speise der Kaffern. Das Kafferkorn braucht intensive Hitze zum Reifen, es gedeiht am besten in den Tropen, ferner vom 30. bis 50.° nördlicher und südlicher Breite. Der Stärkegehalt des Kafferkornes schwankt zwischen 60 bis 65 Proc. und der Wassergehalt zwischen 9 bis 10 Proc. Die Gährung der Maische aus Kafferkorn verläuft in ähnlicher Weise wie die der Maismaische. Der aus Kafferkorn gewonnene Feinsprit ist angenehm süss und weicher wie irgend ein anderer Feinsprit. Auf einen Bottich von 180 hl Inhalt wurden eingemaischt:

	3800 k Kafferkorn
für die Hefe	50 „ Roggenschrot
für die Hefe	75 „ Darrmalz
	450 „ Gerste als Grünmalz
Summa	4375 k Material.

Gezogen wurden 1680 *l* à 90 Proc. = 1512 *l* à 100 Proc., 34,56 *l* auf 100 k Material.

In Mozambique wurde Reis von 64 bis 65 Proc. Stärkegehalt und einem Wassergehalt von etwa $9^1/_4$ Proc. verarbeitet. Die Ausbeute betrug 35 bis 36 *l* à 100 Proc. von 100 k Material. Die Gährung der Maischen verläuft normal. Der rectificirte Reissprit von 96 bis 97 Proc. Tr. hat einen prickelnden Geruch und ist im Geschmack härter, wie gut rectificirter Kartoffelsprit.

Dari, ein Korn ähnlich einer hellgrauen Linse, wird in Algerien gebaut und wird zeitweise in Süd-Frankreich verarbeitet. Der Stärkegehalt schwankt zwischen 58 bis 62 Proc. und der Wassergehalt zwischen 9 bis 11 Proc. Dari wird in den Tropen und bis zum 40.° nördlicher und südlicher Breite mit Erfolg angebaut. Die Ausbeute aus Dari ist dem Material entsprechend, sie schwankt zwischen 32 bis 35 *l* Alkohol à 100 Proc. von 100 k Material. Der Feinsprit aus Dari hat einen angenehm süssen Geschmack und wird gern gekauft.

Die süsse Kartoffel, von den Peruanern und Spaniern „Camote“ genannt, ist der „batatadoce“, welche in Portugal und auf den Azoren-Inseln vorkommt, sehr ähnlich. Sie hat neben 15 Proc. Stärke 3 Proc. Zucker und ergibt eine Ausbeute von 14 bis 15 *l* à 100 Proc. Tr. auf 100 k Einmaischmaterial.

Eine kleine Kürbisart, in Peru „sapagos“ genannt, ergab 7 bis 8 *l* Alkohol à 100 Proc. auf 100 k Einmaischmaterial.

Zur Herstellung von Enzianschnaps werden in der Schweiz die Wurzeln von Gentiana lutea zerhackt und in Fässern zur Gährung stehen gelassen; nach erfolgter Vergährung wird sodann die Masse der Destillation unterworfen. Das gewonnene Destillat hat, frisch bereitet, nichts Angenehmes im Geschmack; es muss erst längere Zeit in offenen Flaschen der Einwirkung der Luft überlassen werden, wodurch eine Umwandlung des Geschmackes vor sich geht. Da die Enzianwurzel vergährbaren Zucker, der Alkohol liefern kann, in nicht grosser Menge enthält, ist die Ausbeute an Branntwein aus den Wurzeln dementsprechend auch nur gering, weshalb der „echte“ reine Enzianschnaps ein ziemlich theueres Fabrikat darstellt. Man verschneidet denselben fast immer mit rectificirtem Spiritus und erhält so eine Schankwaare, die das volle Aroma der Enzianwurzel aufweist, jedoch nicht die Bitterstoffe der Wurzel selbst enthält. Diesen Enzianschnaps trinkt man dort gern des Morgens früh vor strenger Arbeit.

Die Verwendung von Stärkezucker zur Herstellung von Cognac ist nach Omeis (Z. Nahrung. 1900, 703) zu beanstanden.

Destillationsofen für Schlempeverwerthung von A. Wenck (D. R. P. Nr. 108 724) besteht aus liegenden Retortenröhren, in denen die eingedickte Melasse trocken destillirt wird. Es schliessen sich Absorptionsbehälter für Ammoniak und ferner Zersetzungsröhren für

die stickstoffhaltigen Körper an, bei denen eine höhere Temperatur erforderlich ist, um sie ebenfalls in Ammoniak überzuführen. Auf die Zersetzungsröhren folgt dann die Generatoranlage im mittleren Theil des Ofens. Diese bringt unter warmer Luftzuführung die erzeugten Destillationsgase mit einem relativ hohen Kohlenstoffgehalt, nachdem letztere von Ammoniak befreit worden sind, zur Verbrennung, und zwar in der Weise, dass die Stichflammen der verbrennenden Gase besonders die Zersetzungsvorlagen treffen und auf über 1000° erhitzen, während die benachbarten Schlemperetorten eine mehrere 100° niedrigere und für sie zweckmässigere Temperatur haben und bewahren können. Während diese Generatorfeuerung in ganz bestimmter Weise die Schlemperetorten und Zersetzungsröhren in dem oberen Theil des Ofens erhitzt, ziehen die Abgase dieser Feuerung im Kreislauf von dem oberen Theil nach dem mittleren und unteren Theil des Ofens. Hier befindet sich der bereits erwähnte Calcinirofen, der nur einerseits an der Hitze der Generatorfeuerung theilnimmt, andererseits aber eine eigene Feuerung hat, auf der abwechselnd die Schlempekohlenrückstände der einzelnen Retorten zur directen Verbrennung gelangen, indem die hierbei erzeugte Hitze natürlich ebenfalls einen beträchtlichen Antheil an der Heizung des darüberliegenden Theiles der Retortenofenvorrichtung hat. Die Luft, welche zur Generatorfeuerung verwendet wird, erwärmt sich ebenfalls in dem unteren Theil der Ofenanlage in den neben dem Calcinirofen angeordneten Schlangenrohren.

Alkohol als Nahrungsmittel. Versuche von R. O. Neumann (Arch. Hygiene 35 Heft 2) ergaben, dass der Alkohol bei den Ernährungsversuchen die Stelle von Fett vertreten hat, sowie einen Eiweissansatz zur Folge hatte. Damit glaubt Verf. dargethan zu haben, dass der Alkohol die Stelle eines Nahrungsmittels einnehmen kann. — Der Alkohol wirkt anfangs in einem daran nicht gewöhnten Körper als Protoplasmagift, d. h. er erzeugt einen vermehrten Zerfall von Körpereiweiss. Sobald aber der Organismus daran gewöhnt ist, hört der nachtheilige Einfluss auf und der Stoffwechsel verläuft normal. Da nun der Alkohol wirklich wie ein anderes Nährmittel im Organismus verbrannt wird, so muss er auch, da ja seine ungünstigen Eigenschaften jetzt in Wegfall kommen, auf den Stoffwechsel günstig einwirken. Fernerhin ist dem Alkohol die Rolle eines Sparmittels für Eiweiss zuzuerkennen, denn der Alkohol kann das Fett ersetzen, das Fett aber spart Eiweiss, folglich spart Alkohol Eiweiss. Trotzdem empfiehlt Neumann den Alkohol für die Praxis nicht als Nahrungsmittel, da derselbe auf den gesammten Organismus schädlich wirkt; dagegen glaubt derselbe, dass der Alkohol am Krankenbette zuweilen mit Vortheil als Nahrungsmittel Verwendung finden kann. Jedenfalls hat Neumann durch seine Untersuchungen den Alkoholgegnern, welche lehren, dass der Alkohol keinerlei eiweisssparende Wirkung ausübe und den Kohlenhydraten und Fetten durchaus ungleichwerthig sei, eine wichtige Waffe entzogen. Immerhin steht er auf dem Standpunkte: Der Alkohol ist ein Nahrungs-

mittel, er ist aber wegen seiner Giftigkeit so wenig als möglich zu verwenden.

Beurtheilung von Cognac besprechen Loock u. A. (Z. Nahrung. 1900, 395).

Statistik.

Branntweinbrennerei im deutschen Branntweinsteuergebiete während des Betriebsjahres 1898/99:

Directiv-Bezirke	Gesammtzahl der im Laufe des Betriebsjahres in Thätigkeit gewesenen Brennereien	Hiervon haben hauptsächlich mehlige Stoffe verarbeitet	Darunter Brennereien mit Presshefebereitung	Die Gesammterzeugung an reinem Alkohol betrug hl	Das den im Betriebe gewesenen Brennereien zugewiesene Contingent betrug hl
Ostpreussen	303	303	5	128 389	108 500
Westpreussen	308	303	2	284 012	155 395
Brandenburg	626	615	20	614 640	305 669
Pommern	431	431	21	446 263	219 079
Posen	489	488	1	608 472	314 477
Schlesien	889	869	22	548 294	290 197
Sachsen mit Enclaven	323	309	12	194 597	121 651
Schleswig-Holstein	35	34	24	41 568	22 416
Hannover	320	314	172	104 438	57 270
Westfalen	643	605	356	122 915	53 583
Hessen-Nassau	341	287	10	16 631	12 349
Rheinland	1 323	620	234	80 644	41 760
Hohenzollern	121	62	—	229	206
Preussen	6 152	5 240	879	3 191 092	1 702 612
Bayern	6 405	2 093	10	191 660	159 210
Königreich Sachsen	574	562	7	166 482	104 837
Württemberg	6 048	2 703	8	37 199	50 486
Baden	20 235	3 370	4	61 150	42 980
Grossh. Hessen	240	154	—	17 454	16 083
Mecklenburg	52	51	12	45 166	28 260
Thüringen	103	103	—	6 880	5 140
Oldenburg	25	25	16	6 635	3 631
Braunschweig	30	28	3	17 081	13 943
Anhalt	46	40	—	41 654	29 273
Lübeck	2	1	1	1 040	392
Bremen	24	24	5	1 847	1 439
Hamburg	11	9	9	19 955	12 932
Elsass-Lothringen	20 979	69	—	10 274	3 287
Ueberhaupt im Betriebsjahre 1898/99	60 926	14 472	954	3 815 569	2 174 505
Dagegen in 1897/98	60 779	14 037	976	3 287 890	2 176 479

Zur Branntweinerzeugung wurden im Betriebsjahre 1898/99 im Vergleich zum letzten Vorjahre verarbeitet an:

	1898/99	1897/98
Kartoffeln	25 858 226 hk	22 611 953 hk
Getreide ausser Mais	2 824 930 „	2 700 748 „
Mais	598 008 „	597 651 „
anderen mehligen Stoffen	36 307 „	32 002 „
Melasse	349 863 „	469 695 „
Weintrebern	231 667 hl	331 742 hl
Kernobsttrebern	81 156 „	87 358 „
Kernobst	22 529 „	18 165 „
Beerenfrüchten	11 343 „	13 046 „
Brauereiabfällen	108 039 „	118 136 „
Hefenbrühe	7 953 „	10 124 „
gepresster Weinhefe	6 998 „	8 437 „
Wurzeln	1 272 „	2 987 „
Traubenwein	25 510 „	24 897 „
Obstwein	2 694 „	1 768 „
flüssiger Weinhefe	28 042 „	34 277 „
Steinobst	230 370 „	192 949 „
sonstigen Materialien	65 631 „ 447 hk	72 248 „ 677 hk

Trinkbranntwein. Es wurden im Betriebsjahre 1898/99 im Vergleich zu den früheren Jahren gegen Entrichtung der Verbrauchsabgabe oder des Eingangszolles in den freien Verkehr gesetzt an reinem Alkohol:

	inländischer Branntwein	ausländischer Branntwein	zusammen	auf den Kopf der Bevölkerung
1898/99	2 408 949 hl	37 001 hl	2 445 950 hl	4,5 *l*
dagegen 1897/98	2 258 845	35 901	2 294 746	4,2

Von den im Betriebsjahre 1898/99 steuerfrei abgegebenen 989 966 hl wurden denaturirt: 609 765 hl mit dem allgemeinen Denaturirungsmittel (2 Proc. Holzgeist und 1/2 Proc. Pyridinbasen), 23 513 hl mit 5 Proc. Holzgeist, 291 hl mit 1/2 Proc. Pyridinbasen, 163 629 hl mit Essig und Wasser (oder Wein, Bier, Hefenwasser), 56 382 hl mit Terpentinöl, 76 140 hl mit Thieröl, 5875 hl mit Schwefeläther, 1500 hl mit Schellacklösung, 5086 hl mit Campher und 269 hl mit anderen Stoffen.

Ohne Denaturirung wurden steuerfrei abgelassen: für wissenschaftliche Zwecke 1916 hl, für Heilzwecke 22 991 hl, für die Seifenfabrikation 1447 hl, für die Herstellung von Celluloid 4761 hl, für die Bereitung von Schiesspulver und für militärisch-technische Zwecke 13 343 hl, für andere Zwecke 3058 hl.

Die Gesammteinnahme vom Branntwein (d. h. Maischbottich- und Materialsteuer, Verbrauchsabgabe und Zuschlag zur Verbrauchsabgabe, sowie Brennsteuer, abzüglich aller Rückvergütungen und des Betrages der in Anrechnung gekommenen Berechtigungsscheine, dagegen zuzüglich der Uebergangsabgabe für Branntwein aus Luxemburg (im Betrage von 4685 Mk. gegen 59 Mk. im Jahre zuvor) belief sich im Betriebsjahre 1898/99 auf 155 567 246 Mk., im Jahre zuvor auf 143 642 165 Mk. (Vgl. J. 1899, 893.)

Cognacbereitung im Deutschen Reiche betrug:

1895/96	108	Cognac-Brennereien	2396 hl rein. Alkohol
1896/97	124	„	2535 „ „ „
1897/98	108	„	2081 „ „ „
1898/99	136	„	2432 „ „ „

Der Verbrauch von Wein zur Branntweinerzeugung betrug in den Betriebsjahren:

1893/94	22 119 hl	1896/97	30 022 hl
1894/95	22 613	1897/98	24 897
1895/96	27 706	1898/99	25 510

Darnach wurden aus 1 hl inländischem Traubenwein bis zu 16 *l* und aus 1 hl ausländischem Traubenwein bis zu 22 *l* reinen Alkohols gewonnen.

Branntweinbrennerei in Oesterreich-Ungarn (Liter zu 100 Proc.):

	Oesterreich	Ungarn	zusammen
1888/89	106 005 454	87 961 038	193 966 492
1889/90	104 336 079	89 950 358	194 286 437
1890/91	123 684 234	95 399 112	219 083 346
1891/92	123 967 432	113 207 595	237 175 027
1892/93	128 137 701	109 705 722	237 843 423
1893/94	125 228 521	109 827 509	235 056 030
1894/95	136 849 374	94 246 001	231 095 375
1895/96	139 778 009	98 430 113	238 208 122
1896/97	137 381 949	102 659 343	240 041 282

Den amtlichen Erhebungen zufolge sind in Frankreich während des Betriebsjahres 1899/1900 (d. h. in der Zeit vom 1. October 1899 bis 30. September 1900) im Vergleich zum Jahre zuvor an reinem Alkohol erzeugt worden:

a) von gewerbsmässigen Brennern:

	1899/1900	1898/99
aus Wein	84 501 hl	56 002 hl
Obstwein	3 349	1 561
Trebern	14 879	10 593
mehligen Stoffen .	622 620	733 404
Rüben	1 040 691	972 550
Melasse	746 888	664 012
anderen Stoffen . .	747	8 920
zusammen	2 513 675 hl	2 447 042 hl

b) von Eigenbrennern (bouilleurs de cru) — nach Schätzung:

aus Wein	30 388 hl	14 736 hl
Obstwein	30 210	12 275
Trebern	67 232	59 872
zusammen	127 830 hl	86 883 hl
Ueberhaupt	2 641 505 hl	2 533 925 hl

Es wurde erzeugt in den Betriebsjahren:

1890/91	2 144 328 hl	1895/96	2 108 814 hl
1891/92	2 282 794	1896/97	2 028 022
1892/93	2 279 119	1897/98	2 263 744
1893/94	2 434 548	1898/99	2 533 925
1894/95	2 252 862	1899/1900	2 641 505

Spirituosen wurden in England verbraucht:

britische Spirituosen:

	1899	1898
in England und Wales . .	24 000 694 Probe-Gall.	22 764 923 Probe-Gall.
in Schottland	7 553 003 „	6 889 166 „
in Irland	4 216 554 „	4 087 490 „
zusammen	35 770 251 Probe-Gall.	33 741 579 Probe-Gall.

fremdländische Spirituosen:

zusammen	8 688 781 „	8 010 176 „
überhaupt	44 459 032 Probe-Gall.	41 751 755 Probe-Gall.

Da eine Probe-Gallone gleich 2,61 hl reinen Alkohols ist, beträgt nach Hektolitern der Gesammtverbrauch von Spirituosen in Grossbritannien und Irland:

	im Kalenderjahre	inländische hl à 100 Proc.	fremdländische hl à 100 Proc.	zusammen hl à 100 Proc.
	1899	933 603,55	226 777,18	1 160 380,73
dagegen	1898	880 655,21	209 065,59	1 089 720,80

Die Branntweinerzeugung in Dänemark betrug

im Jahre 1893	35 881 452 Pott (à 0,966 *l*)
„ „ 1897	35 585 097 „
„ „ 1898	34 866 776 „
„ „ 1899	37 211 825 „

Russland lieferte 1898/99 29 287 684 Wedro (à 12,3 *l*) wasserfreien Spiritus.

Milch, Butter, Käse.

Herstellung künstlicher steriler Milch. Rheinische Nährmittelwerke Actiengesellschaft (D. R. P. Nr. 112 687) will eine Kunstmilch von jeder gewünschten Zusammensetzung herstellen, welche ohne Sterilisation durch Erhitzen doch vollkommen steril ist. Dies wird in der Weise erreicht, dass die Kunstmilch durch Mischung ihrer einzelnen Bestandtheile aufgebaut wird und, dass die einzelnen Bestandtheile vor dem Mischen sterilisirt werden. Zunächst wird ein Gemisch von Kuhcaseïn und Albumin, vorzugsweise Eialbumin in dem erforderlichen Verhältniss (zusammen 1 Proc.) hergestellt; beide Präparate werden einzeln durch bekannte chemische Mittel, beispielsweise starken Alkohol oder Formaldehyd, sterilisirt. Sodann wird die entsprechende Menge (4 Proc.) Fett, z. B. Butterfett, welches durch Erhitzen sterilisirt ist, in einer alkalischen Flüssigkeit, z. B. von Aetznatron oder -kali, die das Eiweiss auflöst, emulgirt und den Eiweissstoffen zugesetzt. Ausserdem werden noch etwa 0,2 Proc. Mineralsubstanzen und das nothwendige Gewichtsverhältniss von Milchzucker (7 Proc.) in Wasser gelöst, zugefügt. Vor dem Zusatz sind auch diese Bestandtheile auf bekannte Weise sterilisirt worden. Die Zusammensetzung des Präparates kann je nach dem Alter des Säuglings geändert werden, ausserdem kann ihnen

durch Zusatz geeigneter Mittel, wie Cumarin, Butteräther u. s. w. noch der charakteristische Geschmack der Milch gegeben werden.

Apparat zum Erhitzen und Pasteurisiren von Milch und anderen Flüssigkeiten von E. Ahlborn (D. R. P. Nr. 114411) besitzt einen ringförmigen Dampfraum, der sich im Innern der Flüssigkeit dreht. Die zu erwärmende Flüssigkeit wird gezwungen, sich zwischen eingeschalteten Cylindern hindurch von aussen nach innen zu bewegen, und zwar so, dass die eintretende, kalte Flüssigkeit die äussere Schicht im Apparat bildet und im Gegenstrom gegen die austretende warme Flüssigkeit geführt wird. Hierdurch wird sie von der letzteren vorgewärmt, bevor sie zum Dampfraum gelangt und der Wärmeverlust verringert.

Sterilisiren von Milch. Nach E. v. Bühler (D. R. P. Nr. 111116) werden in zwei Batterien von je zwei oder mehreren mit einander verbundenen Pasteurisir- bez. Sterilisirapparaten nach dem Gegenstromprincip stufenweise erhitzt. Die eine Batterie dient zur Erhitzung vorgewärmter Milch durch irgend ein Heizmedium, die andere zur Vorwärmung kalter Milch durch die in der ersten Batterie erhitzte Milch. Dieses Verfahren hat den Vortheil, dass in Folge der stufenmässigen Erhitzung der Milch und der Abkühlung der Heizmedien einerseits grosse Temperaturdifferenzen zwischen den auf einander wirkenden Theilen und somit das Ansetzen oder Anbrennen der Milch an den Heizwänden vermieden, andererseits eine vollkommene Pasteurisirung bez. Sterilisirung aller Milchtheile erzielt wird.

Concentrirte Fettmilch will J. L. Seyboth (D. R. P. Nr. 111410) durch Gefrierenlassen erzeugen. — Regenerativ-Milcherhitzer von F. Wendel (D. R. P. Nr. 112829).

Milcherhitzer zum gleichzeitigen Sterilisiren und Vorwärmen von W. Stieger (D. R. P. Nr. 112793) hat den Zweck, süsse Magermilch, wie sie von der Centrifuge kommt, unter continuirlicher Erhitzung auf 100° zu sterilisiren. Dabei wird die zum Centrifugiren bestimmte Vollmilch durch die erhitzte Magermilch beständig vorgewärmt.

Futtermittel aus Torf, Melasse und Magermilch. Nach W. Schwartz (D. R. P. Nr. 112617) wird die Magermilch mit Torf und Melasse gemischt, wobei die an sich leicht zersetzliche Magermilch in Folge der antiseptischen Wirkung des Torfes haltbar gemacht wird.

Tuberkelbacillen in Milch und Molkereiproducten bespricht L. Rabinowitsch (Z. Nahrung. 1900, 801) und E. Klein (C. Bakt. 28, 111).

Milchuntersuchung und Milchcontrole nach O. Bach (Z. Nahrung. 1900, 819) und F. Schaffer (Schweiz. Pharm. 1900, 169) und H. Lührig (Milchzg. 1900, 371). — Verkehr mit Kuhmilch nach A. Schlicht (Z. öffentl. 1900, 301). — Centrifugalmilchprüfer von A. Mercier (D. R. P. Nr. 110291).

Beurtheilung von Milchpräparaten besonders Plasmon bespricht W. Caspari (Berl. klin. W. 37, 749).

Schmutzgehalt der Milch nach P. Bohrisch (Z. Nahrung. 1900, 319). — Fettbestimmung in Milch nach Lindet (Bull. chim. 23, 409).

Apparat zum Erwärmen und Sterilisiren von Fetten, Butter u. dgl. von A. Dubuisson (D. R. P. Nr. 107 372) besteht aus zwei durch Flantschen zu verbindende Kasten. In jeden derselben ist ein zickzackförmiges Blech so eingelegt, dass bei der Zusammensetzung der beiden Theile ein Kanal gebildet wird, in welchem die Butter oder das Fett während des Durchfliessens erhitzt wird. Ein Aufklappen der beiden Kastenhälften ermöglicht ein leichtes Reinigen des Kanals. — Emulgiren von Fett und Milch nach Ph. Schach (D. R. P. Nr. 106 729.

Herstellung von Kunstbutter unter Zusatz von gemischten Glyceriden der Fettsäuren. Nach O. Schmidt (D. R. P. Nr. 107 870) werden an Stelle des Glyceride der flüssigen Fettsäuren (Pat. 102 539) der Margarine gemischte Glyceride zugesetzt, bei welchen die Hydroxyle des Glycerins theils durch die Säureradicale der flüchtigen, theils der höheren Fettsäuren ersetzt sind.

Mischapparat für Margarinemasse o. dgl. mit selbstthätiger Füll- und Entleerungsvorrichtung von O. Plötz (D. R. P. Nr. 112 893) soll ermöglichen, jegliche Bedienung von Knetmaschinen o. dgl. für Margarine entbehrlich zu machen. Dies wird durch beliebig bewegte Triebwerbe in der Weise erreicht, dass nach einer Arbeitsperiode von bestimmter Dauer das Ausrücken des Rührwerkes, sowie das Entleeren des Apparates bewirkt wird. Ist diese Entleerung beendet und die Entleerungsvorrichtung wieder zum Abschluss gebracht, so soll sich alsdann das Oeffnen des Einlassorgans, d. h. das Speisen der Maschine, sowie das Einrücken des Rührwerkes vollziehen. Den Mischapparat stellt z. B. ein trommelartiger Behälter mit innerem Flügelwerk vor. Die Form und Ausbildung des Behälters sowie des Flügelwerkes können beliebig gewählt werden. An dem Behälter sind in diametral gegenüber liegender Richtung zwei durch Gegengewicht sich selbstthätig schliessende Klappen zum Zubringen und Entleeren der Margarinemassen angebracht. Diese Klappen werden durch entsprechende Hebel, die in Verbindung mit dem Triebwerk stehen, nach dem im Vorstehenden geschilderten Arbeitsgang geöffnet bez. geschlossen. In gleicher Weise steht das im Innern des Behälters befindliche Rührwerk durch Hebelwirkung in Verbindung mit dem Triebwerk. Dadurch, dass das Oeffnen des Einlassorgans in Zwischenräumen von bestimmter Zeitdauer erfolgt, lassen sich bei geeigneter Zuführung der Margarinemassen jedesmal ganz bestimmte Mengen in die Maschine einführen. Hat sich nach beendeter Beschickung das Einlassorgan selbstthätig wieder geschlossen und ist das Rührwerk wieder eingerückt, so beginnt alsdann der eigentliche Betrieb.

Herstellung von Margarine. Die Düsseldorfer Margarinewerke (D.R.P. Nr. 115 173) mischen den Fetten, die zur Herstellung von Margarine dienen, Milch in condensirtem Zustande bei.

Gewinnung wasserlöslicher Caseïnverbindungen mittels citronensaurer Salze. Nach Nutricia (D. R. P. Nr. 115 958) wird Milchcaseïn in feuchtem Zustande mit Trinatriumcitrat unter Beigabe von Natriumbicarbonat oder Trinatriumphosphat zerrieben und das Product getrocknet.

Butteruntersuchung nach A. Partheil (Arch. Pharm. 1900, 261).

Herstellung von Bratölen oder -Fetten, welche sich beim Erhitzen bräunen. Nach A. Evers (D.R.P. Nr. 113 382) fehlt die der Naturbutter zukommende Eigenschaft, beim Braten zu bräunen, bekanntlich den übrigen Speisefetten oder -Oelen. Die bei der Naturbutter das Bräunen verursachenden Stoffe sind die in der Milch enthaltenen Eiweissstoffe. Auf dieser Erkenntniss beruht das neue Verfahren, wonach zur Herstellung von Bratölen oder -Fetten, welche sich beim Erhitzen bräunen, diese Oele oder Fette einen Zusatz von pulverförmigen Eiweissstoffen erhalten.

Margarine und Butter. So lange man nach B. Fischer (Breslauer J. 1900, 31) lediglich den einmaligen Genuss von Margarine und Butter für die Entscheidung der Geschmacksfrage als ausreichend erachtet, wird man vielleicht nicht im Stande sein, einen Unterschied in dem Geschmack beider herauszufinden, mit andern Worten also Margarine und Butter von einander zu unterscheiden. Ganz anders aber stellt sich die Sache, sobald es sich um einen länger fortgesetzten Consum handelt. Alsdann kommt auch der mit minder feinen Geschmacksorganen Ausgestattete sehr bald zu der Ueberzeugung, dass Margarine und Butter zwei doch recht verschiedene Substanzen sind. Es macht sich nämlich beim dauernden Genuss von Margarine nach verhältnissmässig kurzer Zeit das Gefühl einer gewissen „Nichtbefriedigung“ geltend, welches sofort verschwindet, wenn man wieder zum Genuss von Butter zurückkehrt.

Reifungsvorgänge im Emmenthaler Käse. Versuche von E. v. Freudenreich (C. Bakt. 27, 12 u. 140) ergaben, dass die Milchsäurefermente die specifischen Reifungserscheinungen hervorrufen, während die Tyrothrixart ohne jeden Einfluss darauf war. Begünstigend wirkt vielleicht ein durch das Pasteurisiren nicht abgetödteter verflüssigender Bacillus oder wahrscheinlicher das von Babcock und Russell jüngst beschriebene Enzym, welches gleichfalls bei der benutzten Temperatur seine Wirksamkeit nicht einbüsst. Bei der Reifung tritt Verlust an löslichen Substanzen ein. Ferner wurde das Auftreten von Lecithin und von Spuren Glycerinphosphorsäure beobachtet.

Nährwerth von Caseïn. Versuche von L. Blum (Z. physiol. 1900, 15) ergaben, dass die Heteroalbumose des Fibrins nicht im Stande ist, für das Eiweiss der Nahrung einzutreten, während die Protalbumosen des Caseïns dies vermögen.

Fleischwaaren.

Verfahren zur Conservirung von Fleisch mit Hilfe von gasförmigem Formaldehyd. Nach Angabe der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 110798). Das Fleisch wird in einem geschlossenem Raum der Einwirkung von gasförmigem Formaldehyd ausgesetzt und der Raum nach vollendeter Sterilisation mit keimfreier Luft ventilirt.

Verfahren zum Conserviren von Fleisch. Nach S. Gironcoli (D. R. P. Nr. 115411) werden die Fleischstücke einige Zeit der Einwirkung von Formaldehyd ausgesetzt, worauf durch Erhitzen des Fleisches das Gas wieder ausgetrieben wird. Die so behandelten Fleischstücke werden in Verwahrungsgefässe eingelegt, welche man mit heissem Fett ausfüllt und hermetisch verschliesst.

Apparat zum Filtriren und Sterilisiren von frischer oder gebrauchter Pökellake von J. G. Maardt (D. R. P. Nr. 111360) besteht aus einem Filterbehälter, der mit einem geschlossenen Kochkessel in der Weise verbunden ist, dass das aufgelöste Salz bez. die alte Pökellake nach dem Durchgang durch den Filterbehälter in den Kochkessel gelangt. Nachdem die Lake in dem Kochkessel durch Kochen unter Druck sterilisirt worden ist, wird sie in Folge der in dem Kessel entstehenden Spannung durch die untere Mündung eines aus dem Kessel sich erhebenden Rohres in diesem hoch und in einen in dem Filterbehälter angeordneten Kühlbottich gedrückt, wo sie zum Vorwärmen der dem Kochkessel zuzuführenden Salzlake dient. — Geräth zum Pökeln von Fleisch von E. Spudich (D. R. P. Nr. 113531).

Conservirung ganzer und getheilter Schlachtthiere von R. Emmerich (D. R. P. Nr. 107527). Nachdem die Thiere unter Benutzung aseptischer Vorsichtsmaassregeln geschlachtet und u. U. in möglichst grosse Stücke getheilt worden sind, werden die Oberflächen der Gewebe und Schnitte mit Eisessig behandelt. Hierauf wird das Fleisch in sterilisirtes und mit Kochsalz imprägnirtes Sägemehl verpackt.

Fischräucherapparat. Nach F. Prignitz (D. R. P. Nr. 107872) sind am Boden der Räucherkammer Gasbrenner angeordnet, über welchen sich ein Rost befindet, der aus die Brenneröffnungen schützenden, dachförmig gestalteten Stäben und aus perforirtem Blech oder dünnen Stäben gebildeten Zwischenrosten besteht. Die Räucherwaaren werden erst mit Hilfe der Gasheizung gar gemacht und darauf mittels der auf den Rosten befindlichen Holzspäne o. dgl. geräuchert.

Apparat zum Räuchern von Fischen nach S. J. Sätre (D. R. P. Nr. 113166).

Feuerungsanlage zur Behandlung von Fleisch und Fleischwaaren mit thunlichst rauchfreien, aber conservirende Bestandtheile enthaltenden Feuergasen von B. Hanzal (D. R. P. Nr. 111361).

Verfahren, abgekühltes Fleisch, insbesondere auf dem Transport, kalt zu halten und zu conserviren. Nach J. L. Seyboth

(D. R. P. Nr. 112417) werden die das kalte Fleisch enthaltenden Behälter oder Theile des Transportwagens mit gefrorenem bez. auf tiefe Temperaturen abgekühltem Blut oder in Stücke geschnittenem Fett umgeben, wobei man bei der Ventilation zweckmässig die im Transportwagen befindliche Luft über diese Kühlmittel streichen lässt.

Das Verfahren zum Trocknen und Conserviren von Fleischwaaren von P. Opitz (D. R. P. Nr. 106054) besteht darin, dass diese Stoffe der Einwirkung eines stark bewegten Luftstromes, welcher eine Temperatur von 8 bis 12° hat, ausgesetzt werden. Dieser wird dadurch erzeugt, dass zwei oder mehr unter Druck oder Zug stehende, regulirbare Luftströme von nicht ganz gleicher Stärke in dem die Fleischwaaren enthaltenden Raum so gegen einander geführt werden, dass in Folge des grösseren und geringeren Widerstandes und des steten Nachströmens neuer Luftpartikelchen eine oscillirende Bewegung entsteht. Durch diesen Luftstrom werden die im Trockengut enthaltenen Wassertheilchen aufgesaugt und zu gleicher Zeit die Poren der Aussenfläche geschlossen, so dass eine natürliche Hülle gebildet wird, welche die Fleischwaaren gegen schädliche äussere Einflüsse schützt.

Gefäss zum Sterilisiren von Fleisch, Fischen, Früchten u. dgl. mittels Elektricität. Nach J. L. Roberts (D. R. P. Nr. 114497) enthält das Gefäss, welches aus leitendem Material besteht, im Innern eine vom Gefäss selbst isolirte Elektrode. Zur Aufnahme der isolirten Elektrode ist deren Gefässdeckel mit einer Vertiefung versehen, welche nach beendigter Sterilisation dauernd verschlossen wird. Dies geschieht zweckmässig mittels eines aufgelötheten Metallplättchens.

Verfahren zur Gewinnung von Nährstoffen aus Knochen und Sehnen von Thieren. Nach J. A. Timmis (D. R. P. Nr. 106236) werden Knochen und Sehnen von Thieren fein gemahlen und zunächst behufs Gewinnung der gerinnbaren, eiweissartigen Nährstoffe bei einer Temperatur, welche 50° nicht überschreitet, mit Wasser behandelt. Der Rückstand wird hierauf bei einer Temperatur von über 100° einer wiederholten Auslaugung mit Wasser unterworfen, wodurch alle löslichen phosphorsauren und anderen Salze gewonnen werden.

Gewinnung entfärbten Eiweisses aus Blut. Nach W. Holtschmidt (D. R. P. Nr. 114412) wird das mit Wasser verdünnte Blut ohne vorherige Erwärmung mit Kaliumpermanganatlösung, welche die katalytische Wirkung des Blutes aufhebt, unter Umrühren vermischt, so dass sich das Oxydationsmittel an allen Stellen der Flüssigkeit in gleichmässiger Vertheilung befindet. Hierauf wird, gleichfalls ohne Anwendung von Wärme, ganz allmählich verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss zugesetzt, und das nach der Coagulation entstandene Reactionsproduct bei gewöhnlicher Lufttemperatur mit saurem schwefligsaurem Natrium bez. schwefliger Säure oder anderen Reductionsmitteln behandelt. Das milchweisse Eiweiss sammelt sich am Boden der farblosen Flüssigkeit, wird gewaschen, abgepresst und in geeigneter Weise getrocknet.

Nährpräparat von G. Kothe (D. R. P. Nr. 114 907) besteht aus Fleischsaft, Eiweiss und Zucker.

Zur Darstellung einer eisenhaltigen Nucleïnverbindung aus Blut wird nach A. Jolles (D. R. P. Nr. 112 933) eine auf bekannte Art gewonnene Blutfarbstofflösung mit dem gleichen Volumen 10proc. Salzsäure oder einer in entsprechender Weise conc. organischen Säure versetzt. Der entstehende Niederschlag, welcher alles Eisen in Form einer eiweissartigen Verbindung enthält, wird abfiltrirt, mit absolutem Alkohol gewaschen und bei Luftleere getrocknet. Die erhaltene Nucleïnverbindung ist in Wasser und in verdünntem Alkohol löslich. Das Präparat hat sehr schwach bitteren Geschmack und reagirt schwach sauer. Es soll allein oder mit anderen Arzneimitteln zusammen verwendet werden.

Ueberführung von Fleischfaser in Albumosen durch Kochen mit Calciumbisulfitlösung oder wässeriger schwefliger Säure. Nach G. Eichelbaum (D. R. P. Nr. 107 873) wird zerkleinerte, fett- und leimfreie Fleischfaser mit Calciumbisulfitlösung oder wässeriger schwefliger Säure in einem geschlossenen Gefäss auf ungefähr 100° erhitzt und in dem erhaltenen Brei etwa noch vorhandene Säure mit Kalkhydrat abgestumpft. In dem Filtrat wird der noch darin enthaltene Kalk durch Einleiten von Kohlensäure abgeschieden, worauf man nach abermaliger Filtration und nach dem Eindampfen der Lösung ein gelblich weisses Pulver erhält, das in Wasser leicht löslich ist und aus peptonfreien Albumosen besteht.

Darstellung löslicher Eiweisspräparate aus Fleisch, Fleischmehl oder eiweissreichen Pflanzenstoffen. Nach H. Bremer (D. R. P. Nr. 108 053) werden Fleisch, Fleischmehl oder eiweissreiche Pflanzenstoffe mit Ammoniak in Lösung oder in Gasform oder mit Lösungen leicht dissociirender Ammoniumverbindungen unter Druck bei höherer Temperatur behandelt. Die ammoniakhaltigen Substanzen können auch eine zur Bindung der Eiweissstoffe eben genügende Menge Alkali oder Alkalicarbonat enthalten. Die auf diese Weise gewonnenen Eiweisslösungen werden durch Decantiren oder Filtriren von etwa vorhandenen Verunreinigungen befreit und dann im Vacuum bei einer unter der Coagulationstemperatur der Eiweissstoffe liegenden Temperatur zur Trockene eingedampft.

Futtermittel aus Blut. Nach A. Hlawitschka (D. R. P. Nr. 114 823) wird das frische Blut zunächst durch Zusatz einer Lösung von Kochsalz in verdünntem Spiritus haltbar gemacht. Das so behandelte Blut wird hierauf unter üblichem Zusatz von Faserstoffen, z. B. von trocknen Trebern, bei 100° getrocknet. Sobald hierbei die Masse in einen körnigen Zustand übergeführt ist, wird sie mit einer Glasur von Zucker beliebiger Art versehen.

Die Herstellung von Fleischconserven untersuchten H. Bischoff und M. Wintgen (Z. Hyg. 34, 465). Gleichmässige Weichheit des Fleisches lässt sich nicht erzielen, weil hierbei Alter und

Art der Thiere eine Rolle spielen. Auch liessen sich bei Temperaturen bis zu 120° keine Bedingungen finden, unter welchen die Zerfaserung sicher vermieden würde. Zur sicheren Erreichung völliger Keimfreiheit muss bei 120,5° für 600 g-Büchsen 70 Min., für 200 g-Büchsen 50 Min. gekocht werden. Dies sind auch die Bedingungen, unter denen die Conserven den besten Geschmack haben, die Faser noch nicht strohig geworden ist.

Fleischconserven haben nach L. Vaillard (Rev. hyg. 22, 782) wiederholt Erkrankungen veranlasst. Durch Untersuchung von Conserven gelang es wiederholt Extracte zu gewinnen, welche sich für Thiere bei subcutaner Injection als giftig erwiesen. Die Wahrscheinlichkeit spricht dafür, dass die Gifte meist nicht von Hause aus in dem verarbeiteten Fleische vorhanden waren, obwohl auch dies in einzelnen Fällen vorkommen kann. Häufiger dürfte die nachträgliche Bildung durch bei der Sterilisation nicht abgetödtete oder in Folge nicht genügend sorgfältigen Verschlusses nachträglich hineingelangte Bakterien sein. Der Procentgehalt keimhaltiger Conserven erwies sich bei den Untersuchungen unerwartet hoch.

Fleischextract enthält nach W. Gulewitch (Ber. deutsch. 1900, 1902) eine organische Base, Carnosin genannt.

Hummerconserven. Nach Look (Z. öffentl. 1900, 418) gibt die Bestimmung des Ammoniakgehaltes einen ziemlich sicheren Aufschluss darüber, ob alte Waare vorliegt; geht der Ammoniakgehalt über 0,2 g auf 1 k hinaus, so wird man berechtigt sein, die betr. Hummerconserve als verdächtig zu bezeichnen. Alter, vorjähriger Hummer ist ein mehr oder weniger bedenkliches Nahrungsmittel. Fischconserven dürfen kein freies Ammoniak enthalten, desgleichen nicht die Conserven von Schalthieren.

Fischconserven. Nach A. Rössing (Z. anal. 1900, 147) geht Zinn unter Einwirkung eines phosphorsäurehaltigen bez. ammoniakalischen Inhaltes in Lösung; die Menge des gelösten Zinns hängt von der Zeit der Aufbewahrung und der Concentration, nicht von der sonstigen Beschaffenheit des Inhalts ab. So kann die Verzinnung der Büchsen sehr stark angegriffen sein, während sich der Inhalt in tadellosem Zustande befindet; andererseits werden bei ganz verdorbenem Inhalte ganz blanke Büchsen angetroffen. Eine Stockfischconsere enthielt 0,065 Proc. auf Ammoniak berechnete Aminbasen. Die Asche einer in Weissblechbüchsen aufbewahrten Stockfischconserve bestand aus 0,134 Proc. phosphorsaurem Zinnoxydul, 1,222 Proc. phosphorsaurem Kalk, 3,08 Proc. phosphorsaurem Magnesium, 1,12 Proc. phosphorsaurem Eisenoxyd, 0,561 Proc. phosphorsaurer Thonerde, 38,64 Proc. phosphorsaurem Kalium, 52,46 Proc. Chlornatrium und aus 2,56 Proc. kohlensaurem Natrium. In einer Hummerconserve wurden gefunden 0,071 Proc. Kupferoxyd, 0,04 Proc. phosphorsaures Zinnoxydul, 20,55 Proc. phosphorsaurer Kalk, 10,11 Proc. phosphorsaures Magnesium, 2,07 Proc. phosphorsaure Thonerde, 49,13 Proc. Chlornatrium, 14 Proc. Chlorkalium, 2,96 Proc.

phosphorsaures Kalium und 0,64 Proc. kohlensaures Kalium. Das in den Büchseninhalt übergegangene Zinn ist kaum gesundheitsschädlich, da die vorliegende Zinnverbindung in Wasser unlöslich ist. Damit Fischconserven ein frisches Aussehen bewahren, muss das Conserviren rasch vor sich gehen und grösste Reinlichkeit beobachtet werden. Bei der Sterilisation scheint auch eine genügende Flüssigkeitsmenge von Bedeutung zu sein, da bei einem zu trockenen Büchseninhalt unmöglich ein rasches Durchhitzen desselben erfolgen kann. Wie bei Gemüsen, so findet noch in viel höherem Maasse bei Fischen schon bei kurzer Aufbewahrung vor dem Conserviren eine Zersetzung der Eiweissstoffe statt, wodurch die Büchsen dunkel gefärbt werden.

Die Bestimmung von Glykogen beschreibt G. Lebbin (Z. öffentl. 1900, 325).

Fleischpräparate untersuchte F. Kestner (Dissert. Dorpat 1900) besonders. I. „Puro", dargestellt von Scholl-München, ist ein dicker Syrup, II. Fleischsaft in Pulverform, dargestellt im hygienischen Institut in Moskau, III. derselbe, dargestellt im hygienischen Institut in St. Petersburg.

	I.	II.	III.
Trockensubstanz	51,69	97,38	96,77
Wasser	48,31	2,62	3,23
Mineralische Bestandtheile	9,09	18,21	17,01
Kaliumoxyd	2,97	5,12	4,91
Natriumoxyd	2,22	3,73	3,47
Calciumoxyd	0,06	0,207	0,156
Magnesiumoxyd	0,139	0,469	0,432
Eisenoxyd	0,02	—	—
Phosphorsäureanhydrid	2,27	4,97	4,56
Chlor	1,55	3,92	3,51
Schwefelsäureanhydrid	0,171	0,199	0,171
Proteïnsubstanzen	39,50	65,43	63,06
Fett	—	—	—
Ammoniakstickstoff	0,36	0,07	0,05
Wasserlösliche Eiweissstoffe	—	39,87	38,75
Beim Kochen gerinnendes Eiweiss	12,93	2,22	2,15
Albumose	5,81	23,41	21,23
Gesammt-Schwefel	0,288	0,691	0,686
„ -Phosphor	1,068	1,193	2,030
Organisch gebundener Schwefel	0,256	0,611	0,619
„ „ Phosphor	0,095	0,027	0,042

Fleischextract wirkt nach H. Bremer (Chemzg. 1900, 841) hervorragend anregend; in Folge seines Gehaltes an löslichen Eiweissstoffen, welche nach den wissenschaftlichen Forschungen hierüber zum grossen Theil als besondere, für die Fleischbrühe specifische Eiweissverbindungen zu erachten sind, wie durch seine natürlichen Nährsalze und Extractivstoffe hat Fleischextract ausserdem für die Ernährung einen gewissen Werth, wenn dadurch Fleischextract auch nicht zur Eiweissnahrung im gewöhnlichen Sinne wird.

Kaffee, Thee, Cacao.

Herstellung von Kaffeeconserven. Nach A. Scheschong (D. R. P. Nr. 112891) wird der frisch gebrannte und gemahlene Kaffee unter thunlichstem Luftabschluss mit stark gebranntem, geschmolzenem, caramelisirtem Zucker unter beständiger Erwärmung gemischt und zur Erhöhung des Aromas mit einem Zusatz von gebranntem Roggenbrot versehen.

Röstung eines aus Kaffeebohnen und Malz bestehenden Gemenges. Nach Gebr. Linde (D. R. P. Nr. 108052) wird Gerstenmalz, welches zuvor aufgeweicht und bis zu einem bestimmten Grade wieder getrocknet worden ist, im Gemenge mit rohen Kaffeebohnen geröstet. Das Röstaroma des Kaffees wird dabei auf das Malz übertragen und dadurch der unangenehme Geschmack und Röstgeruch des Malzes beseitigt. Der Wassergehalt des mit dem rohen Kaffee vermengten Malzes beträgt 60 bis 63 Proc. Nur bei einem solchen Feuchtigkeitsgehalt des Malzes soll nach Versuchen des Erfinders ein brauchbares Resultat erhalten werden.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 112433 wird an Stelle von Darrmalz Grünmalz benutzt und letzteres vor dem Rösten auf den im Hauptpatent angegebenen Feuchtigkeitsgrad durch Einweichen in Wasser gebracht.

Zur Herstellung von Malzkaffee wird nach H. Pochat (D. R. P. Nr. 114741) entkeimtes Malz zum Zwecke der Verzuckerung und Aufschliessung nach Art des in Brennereien üblichen Dickmaischverfahrens behandelt. Nach dem Trennen der Treber von der Würze durch Abläutern wird letztere eingedampft und mit Zucker vermischt. Diese Mischung verreibt man sodann, nach dem Zusatz einer fettigen Substanz (z. B. von nicht entfettetem Cacaopulver), innig mit den gerösteten Trebern, sowie mit den vorher entbitterten und ebenfalls gerösteten Keimen des Malzes.

Bereitung von milchhaltigen Cacao- und Chokoladenpräparaten. Nach A. Denaeyer (D. R. P. Nr. 112220) wird ein Gemisch von Milch und Zucker an freier Luft bis zur Cremeconsistenz eingedickt und der heissen Masse pulverförmiger entfetteter oder nicht entfetteter Cacao zugesetzt. Die erhaltene Mischung wird hierauf in dünnen Schichten ausgebreitet der Einwirkung einer Temperatur von 80 bis 100° im luftverdünnten Raum ausgesetzt und schliesslich in letzterem bei niedriger bez. gewöhnlicher Temperatur vollständig getrocknet.

Röstverfahren für Cacao. Nach G. J. Epstein (D. R. P. Nr. 106053) wird der ungeröstete, gemahlene Cacao in mechanisch zusammengepresstem Zustande erhitzt in einem Gefäss, das mit der äusseren Luft in Verbindung steht. Durch die Pressung soll verhindert werden, dass sich beim Erhitzen frei werdende flüchtige Säure in den Poren des Productes ansammelt. Die Verbindung des Gefässes mit der Aussenluft ermöglicht, die flüchtige Säure nach aussen abzuleiten, so dass ein von flüchtiger Säure freies Endproduct entsteht.

Fettbestimmung und Dextrin in Cacao nach P. Welmans (Z. öffentl. 1900, 304 u. 478). — Rohfasergehalt des geschälten Rohcacaos nach F. Filsinger (Z. öffentl. 1900, 223). — Untersuchung von Getreide-Cacao nach Nothnagel (Apoth. 1900, 181).

Chemische Untersuchung des Thees nach A. Boythien (Z. Nahrung. 1900, 145).

Sonstige Nahrungs- und Genussmittel.

Darstellung von reinen Albumosen aus Pflanzeneiweiss. Nach C. F. Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 107 528) lässt man Pflanzeneiweiss mit phosphorsaurem oder schwefelsaurem Magenauszug oder einer entsprechend sauren Pepsinlösung verdauen und führt hierauf die Säure durch geeignete Basen in unlösliche Salze über. Nachdem die Albumosenlösung abfiltrirt worden ist, wird dieselbe zur Entfernung etwa vorhandener Peptonspuren in Alkohol gegossen, worauf die ausgeschiedenen Albumosen getrocknet und pulverisirt werden.

Herstellung von Albumosen aus Eiweissstoffen mittels schwefliger Säure oder Bisulfite. Nach G. Eichelbaum (D. R. P. Nr. 107 873 und 109 612) können Eiweissstoffe aller Art zu Albumosen verarbeitet werden. Die Einwirkung der schwefligen Säure oder des Calciumbisulfits, welches durch andere saure schwefligsaure Salze ersetzt werden kann, braucht ferner nicht genau bei Kochtemperatur, sondern bei Temperaturen von 80 bis 120° stattzufinden.

Herstellung eines hochprocentigen Eiweissstoffes aus Raps bez. Rapskuchen. Nach E. Fromm (D. R. P. Nr. 110 792) wird zerkleinerter Raps bez. Rapskuchen mit Wasser von niedrigerer Temperatur als zur Coagulation des Eiweisses und zum Austritt des etwa noch vorhandenen Oeles erforderlich ist, angerührt. Das die Eiweissstoffe enthaltende Wasser wird von dem Rückstande abgezogen, worauf die Eiweissstoffe durch Erhitzen des Wassers ausgefällt werden.

Herstellung eines Nährextractes aus Pflanzen. Nach J. Perino (D. R. P. Nr. 110 146) werden die zerkleinerten Pflanzentheile mit in Wasser aufgelösten bez. aufgeschlämmten Carbonaten des Natrons, Kalks und Eisens versetzt und hierauf im luftverdünnten Raum einige Zeit bei Temperaturen unter 60° digerirt. Die Masse bringt man alsdann in Filterapparate, presst ab, überlässt das Filtrat der Klärung und dampft die klare Lösung bis zur Extractdicke ein.

Herstellung eines eiweissarmen Hefenextracts mit dem charakteristischen Fleischextractgeschmack. Nach R. Rückforth (D. R. P. Nr. 112 099) erhitzt man gewaschene und gereinigte Hefe einige Zeit auf eine Temperatur zwischen 58 und 85°, wodurch der grössere Theil der in der Hefenzelle vorhandenen Eiweisskörper coagulirt wird. Das erhaltene flüssige Gemisch, das den charakteristischen Fleischextractgeschmack angenommen hat, wird hierauf zur Gewinnung des Hefenextractes filtrirt und eingedampft.

Herstellung eines Nährextracts aus Hefe. Nach O. Overbeck (D. R. P. Nr. 107 737) werden der durch Kochen verflüssigten und auf mindestens 60^0 abgekühlten Hefe Malzkeime zugefügt, worauf nach erfolgter Einwirkung der Malzpeptase die Mischung gekocht, filtrirt und eingedampft wird.

Verwerthung von Hefe für Nahrungs- und Genusszwecke. Nach H. Wegener (D. R. P. Nr. 108 707) wird Hefe gewaschen, entwässert und getrocknet und in diesem Zustand als ein jeden Geruch und Geschmack leicht bindendes Mittel verwendet.

Gewinnung der Eiweissstoffe aus Hefe. C. Dormeyer (D. R. P. Nr. 111 915) erhitzt die Hefe auf etwa 91^0, worauf die flüssige Masse, die aus coagulirtem Eiweiss und Zellmembranen einerseits und aus einer Lösung von Extractivstoffen und phosphorsaurem Kali andererseits besteht, abgepresst und mit Wasser ausgelaugt wird. Der von schädlichen Beimengungen befreite, aus coagulirten Eiweissstoffen bestehende Rückstand wird nun der Einwirkung gespannter Wasserdämpfe unterworfen, wodurch die Eiweisskörper in die nicht coagulirbare Form übergeführt werden.

Verfahren zur Gewinnung von Hefeneiweiss mittels Aethers behufs Verwendung als Nährmittel. Nach H. Buchner (D. R. P. Nr. 113 181) wird gereinigte Hefe in einem Glasballon der Einwirkung von Aetherdämpfen ausgesetzt, wodurch der eiweissreiche Inhalt der Hefezellen ausgeschieden wird. Nach dem Abfiltriren von den Zellresten wird aus dem Filtrat nach Verdünnen mit Wasser das Eiweiss durch Erhitzen coagulirt und das Coagulum getrocknet, welches dann als Zusatz zu Speisen u. dgl. Verwendung finden kann.

Zur Gewinnung des Zellsaftes der Hefe lässt R. Rückforth (D. R. P. Nr. 107 249) gewaschene und gereinigte Hefe gefrieren und setzt dann die zerkleinerte Masse einer plötzlichen Erwärmung aus, wobei die Hefezellwände platzen.

Entbitterung von Lupinen und zur Entfernung des in ihnen enthaltenen Gifts. Nach R. Lehmann (D. R. P. Nr. 107 869) werden die Lupinen der Wirkung der aus den Verdampfern oder Verkochern der Rübenzuckerindustrie austretenden Brüden ausgesetzt oder aber mit den condensirten Brüden behandelt und hierauf mit Wasser ausgelaugt. Zu diesem Zweck wird ein die Lupinen aufnehmender Behälter zwischen den Verdampfern oder Verkochern und der Vacuumpumpe eingeschaltet.

Samen der Rosskastanie, zerkleinert und mit Alkohol entbittert, empfiehlt A. Flügge (D. R. P. Nr. 114 845) als Nahrungsmittel.

Ueberführung von in Wasser unlöslichen Eiweisskörpern in eine sehr fein vertheilte Form. Nach A. Classen (D. R. P. Nr. 108 401) werden die in Wasser suspendirten Eiweisskörper durch Zusatz geringer Mengen Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure oder anorganischer oder organischer Verbindungen dieser

Säuren in einen emulsionsartigen Zustand übergeführt, welcher durch Erhitzung noch erhöht werden kann und der selbst nach längerem Stehen nicht aufhört. Beim Eingiessen dieser Emulsion erhält man die Eiweisskörper in Form eines flockigen Niederschlages, wobei die Abscheidung durch Zusatz von Kochsalz oder anderen Salzen noch beschleunigt werden kann.

Sterilisiren und Bleichen von Getreide und Hülsenfrüchten oder deren Mehl. Nach E. Frichot (D. R. P. Nr. 112 587) werden Getreide oder Hülsenfrüchte mit kaltem oder warmem Ozonwasser behandelt und dann in einer Trockenkammer oder an der Luft getrocknet. Zwecks Sterilisirung von Mehl wird letzteres in feiner staubförmiger Zertheilung oder in dünnen Schichten in eine geschlossene oder evacuirte Kammer gebracht, in welcher es der Einwirkung von ozonisirter Luft ausgesetzt wird.

Conserviren von Brot. Nach W. Evertz (D. R. P. Nr. 106 237) wird frisch gebackenes Brot in noch heissem Zustande in hermetisch verschliessbare, der Form und der Grösse des Brotes entsprechende Behälter gebracht. Ueber dem Boden der letzteren befindet sich ein Rost, unter welchem sich das aus dem heissen Brot austretende Wasser ansammelt, welches im Laufe der Zeit von dem Brot wieder aufgesaugt wird.

Verfahren zur Entfärbung von Schmalz der Schmalz-Raffinerie-Actiengesellschaft vorm. Ernst Reihe (D.R.P. Nr. 105 671). In das flüssige Schmalz von 75 bis 80° führt man Chlorcalciumpulver ein, arbeitet das Gemisch stark durch und bringt es dann in eine Filterpresse, mittels welcher der Zusatzstoff zusammen mit den färbenden Eisensalzen aus dem Gemisch ausgeschieden wird.

Zur Herstellung von Senf-Gélée wird nach Krug und Wehmer (D. R. P. Nr. 108 340) Senfsaat mit schwachem Essig unter Beimischung von Gewürzen zu einem Brei gemahlen und mit in Essig aufgekochter Gelatine vermischt.

Conservirung von Eiern. Nach F. Seyferth (D. R. P. Nr. 110 862) werden die Eier zerschlagen, Eigelb und Eiweiss gemeinsam oder getrennt in Behältern zum Gefrieren gebracht und im gefrorenen Zustand bis zur Verwendung erhalten.

Conserviren von Eiern mittels Schwefelsäure und salicylsauren Eisens. Nach C. Reinhardt (D. R. P. Nr. 112 892) erhält die verwendete Schwefelsäure einen Zusatz von salicylsaurem Eisen, wodurch Verunreinigungen, die etwa in die Poren der Eischale eingedrungen sind, unschädlich gemacht werden.

Conserviren von Früchten mittels Kälte. Nach E. Firminhac (D. R. P. Nr. 106 055) werden die Früchte zunächst einer Vorbehandlung mit dampfgesättigter Luft von etwa 2° unterworfen. In Folge der Berührung der Luft mit den Früchten und den Wänden der Kammern, in welchen sich erstere befinden, steigt die Lufttemperatur um 2 bis 3°. Da nun die Luft nicht mehr mit Wasserdampf gesättigt

ist, so entzieht sie den Früchten einen Theil ihres Wassergehaltes, so dass eine mässige Saftconcentration eintritt. Die so behandelten Früchte werden nun der Einwirkung trockner Luft von wenigstens — 4° unterworfen, worauf sie sich nach der Herausnahme aus den Kammern mehrere Tage in unverändertem Zustand erhalten.

Nural ist nach A. Beythien (Z. Nahrung. 1900, 110) identisch mit Nutrol. (Vgl. S. 123.)

Die quantitativen Fällungsverhältnisse verschiedener Proteïn-Fällungsmittel untersuchte H. Schjerning (Z. anal. 1900, 545 u. 633).

Nahrungsbedarf des Menschen im Winter und Sommer stellte K. E. Ranke (Z. Biol. 40, 288) an sich selbst fest. Um ein Körpergewicht von 73 k im Mittel aufrecht zu erhalten, bedurfte er im Zeitraume vom 10. Januar bis 8. Februar 1899 einer Nahrungsaufnahme von 137 g Eiweiss, 162 g Fett, 351 g Kohlenhydrate, während im Sommer vom 6. Juli bis 3. August zur Aufrechterhaltung eines Körpergewichtes von 73,5 k im Mittel 135 g Eiweiss, 162 g Fett, 372 g Kohlenhydrate nothwendig waren. Der Wärmewerth stellt sich für den Winter auf 3511 w brutto und 3230 w netto, und im Sommer auf 3588 w brutto und 3301 w netto. Die Nahrungsmenge, welche zu einer dauernden Constanz des Körpergewichtes führte, war also im Sommer nicht niedriger als im Winter, und eine Verminderung des Nahrungsbedürfnisses für die heissen Sommertage gegenüber den Wintertagen existirt also nicht. Eine Verminderung des Nahrungsbedürfnisses in Abhängigkeit von der Temperatur existirt auch für längere Zeiträume aufwärts von 16° nicht. Physiologisch wirksame Temperaturen, die 20° wesentlich überschreiten, haben eine deutliche Verminderung des Appetits und damit der frei gewählten Nahrungsaufnahme zur Folge.

Die chemische Veränderung des Roggens und Weizens beim Schimmeln bespricht Dietrich (Z. Nahrung. 1900, 93).

Untersuchung eihaltiger Teigwaaren nach Bein (Z. Nahrung. 1900, 167), — Beurtheilung der Teigwaaren nach A. Jeckenack (Z. Nahrung. 1900, 1).

Backfähigkeit des Mehles soll nach H. A. Guess (J. Amer. 22, 263) abhängen von dessen Gehalt an Gliadin und Glutenin.

Die Solaninbildung in Kartoffeln ist nach Schnell (Apoth. 1900, 133) eine Folge der Einwirkung von Bakterien.

Pentosanbestimmungen mittels Salzsäure und Phloroglucin bespricht E. Kröber (J. Landw. Sonderabdr.).

Zulässigkeit der Verwendung von Chemikalien zur Conservirung von Lebensmitteln. Aus einem bez. Gutachten des österr. obersten Sanitätsraths macht M. Gruber (Oesterr. Chemzg. 1900, 84) folgende Mittheilungen: Bei der Beantwortung der Frage, ob der Zusatz von Chemikalien als Conservirungsmittel zu Nahrungs- und Genussmitteln vom sanitären Standpunkte aus zulässig sei oder nicht, darf nicht allein darauf Rücksicht genommen werden, ob die betreffende chemische Verbindung schon in kleinen Mengen schädliche Wirkungen im Organismus zu entfalten und die normalen Functionen zu stören

vermag oder nicht. Dass solche Verbindungen, welche schon in kleinen Mengen schädlich wirken, also giftig sind, von einer derartigen Verwendung ausgeschlossen werden müssen, ist selbstverständlich. Aber auch harmlosere Stoffe können schädlich werden, wenn sie dauernd in grösseren Mengen aufgenommen werden. Insbesondere können sie unter diesen Umständen kränklichen und schwächlichen Personen, Kindern und Greisen gefährlich werden. Da zahlreiche Nahrungs- und Genussmittel leicht zersetzlich sind und daher bei sehr vielen Lebensmitteln die Verlockung gegeben ist, sie mit Conservirungsmitteln zu versetzen, so ist die Gefahr, dass bei Zulassung eines wenig giftigen Conservirungsmittels, in den verschiedenen Lebensmitteln zusammen genommen dauernd solche Mengen davon consumirt werden würden, welche den Organismus zu schädigen vermögen, nicht zu unterschätzen. Selbst angenommen endlich, dass ein Conservirungsmittel in grossen Mengen dauernd ohne Schaden aufgenommen werden könnte, bleiben noch folgende Bedenken gegen seine Zulassung bestehen: Leicht zersetzliche Lebensmittel lassen sich ohne Zusatz von Antisepticis nur dann so lange unzersetzt erhalten, als es für den Marktverkehr erforderlich ist, wenn sie mit grösster Reinlichkeit und Sorgfalt gewonnen, hergestellt und aufbewahrt werden. Diese reinliche und sorgfältige Behandlung der Lebensmittel ist zugleich auch der werthvollste Schutz gegen zufällige Einverleibung von Giften oder Infectionskeimen in dieselben. Wird ein Conservirungsmittel in ausreichender Menge zugesetzt, so kann das Lebensmittel auch dann unzersetzt erhalten werden, wenn es weniger reinlich und weniger sorgfältig behandelt wird. Die Zulassung von Conservirungsmitteln vermindert also den durch das öconomische Interesse des Producenten und Händlers gewährleisteten Schutz des Consumenten vor Gesundheitsgefährdung. Wenn einmal die Zersetzung eines Lebensmittels begonnen hat, schreitet sie unter gewöhnlichen Umständen in der Regel rasch fort und erreicht meist bald eine solche Höhe, dass der Consument oder Käufer durch die Veränderung der äusseren Eigenschaften des Lebensmittels auf diese Zersetzung aufmerksam gemacht und dadurch geschützt wird. Wird aber Lebensmitteln, welche sich im Anfangsstadium der Zersetzung befinden, ein Conservirungsmittel zugesetzt, so kann dadurch der Fortschritt der Zersetzung gehemmt und das Lebensmittel in geniessbarem Zustande erhalten werden, während vielleicht schon in den ersten Stadien der Zersetzung solche Mengen von schädlichen oder giftigen Stoffen gebildet worden sind, dass das conservirte Lebensmittel hochgradig gesundheitsgefährlich ist. — Endlich ist hervorzuheben, dass die Conservirungsmittel den Lebensmitteln mit Rücksicht auf deren äussere Beschaffenheit meistens nicht in solchen Mengen zugesetzt werden können, als nothwendig wäre, um die Lebensmittel vollständig zu sterilisiren oder um auch nur vollständige Entwickelungshemmung der darin enthaltenen Mikrobien herbeizuführen, so dass also trotz des Zusatzes des Conservirungsmittels pathogene Keime, wenn sich solche in dem Lebensmittel befinden, am Leben bleiben können und der ganze Erfolg des Zusatzes vielleicht nur darin besteht, dass das Lebensmittel in geniessbarem Zustande erhalten und consumirt wird, während es sich selbst überlassen, in Folge der rasch fortschreitenden Vermehrung der pathogenen Keime bald so tief greifende Veränderungen erlitten hätte, dass es vom Genusse ausgeschlossen worden wäre. Dies gilt z. B. in manchen Fällen von der Conservirung des Fleisches septikämischer Thiere. — Daraus ergibt sich, dass selbst solche Conservirungsmittel, welche an sich unschädlich sind, dadurch schädlich wirken können, dass sie reinliche und sorgfältige Behandlung der Lebensmittel überflüssig machen, ferner dadurch, dass sie in Zersetzung begriffene oder inficirte Lebensmittel in genussfähigem Zustande erhalten. — Auf Grund dieser Ueberlegungen spricht sich der oberste Sanitätsrath dafür aus, dass auch das Verbot der Verwendung von Benzoësäure und deren Salzen zur Conservirung von Nahrungs- und Genussmitteln, des gewerbsmässigen Verkaufes und Feilhaltens von Lebensmitteln, welche mit Benzoësäure oder deren Salzen versetzt worden sind und der Einfuhr derartig versetzter Nahrungs- und Genussmittel erlassen werde, obwohl die Benzoësäure und ihre Salze sehr schwach giftig sind und anscheinend durch

längere Zeit in Dosen bis zu 30 g pro Tag ohne merklichen Schaden aufgenommen werden können. — Für das Verbot der Verwendung der Salicylsäure, der Borsäure, der schwefligen Säure, der Flusssäure und der Salze dieser Säuren hat sich der oberste Sanitätsrath schon früher ausgesprochen. Bezüglich des Formaldehyds sei in Ergänzung des im J. 1894 erstatteten Gutachtens angeführt, dass seitdem sichergestellt worden ist, dass es zur Conservirung von Lebensmitteln ungeeignet ist; so wird Fleisch unter seinem Einflusse gehärtet, Eier sowohl im Dotter als im Eiweiss verändert, Kartoffeln schrumpfen und werden hart, Milch bekommt einen fremdartigen Geschmack und Geruch, ihre Eiweisskörper werden derartig verändert, dass sie sich in Säuren nicht mehr vollständig lösen. Die künstliche Verdauung wird durch Formaldehyd gehemmt. — Nach allem erscheint es geboten, ein allgemeines Verbot der Verwendung von Formaldehyd zur Conservirung von Lebensmitteln und des Verkaufes von mit Formaldehyd versetzten Lebensmitteln auszusprechen. — Als zweckmässig wird ferner empfohlen, ganz allgemein zu verbieten, dass Präparate, welche Salicylsäure oder deren Salze, Borsäure oder deren Salze, schweflige Säure oder deren Salze, Benzoësäure oder deren Salze, Flusssäure oder deren Salze oder Formaldehyd enthalten, unter der Bezeichnung als Conservirungsmittel für Lebensmittel im Allgemeinen oder für bestimmte Lebensmittel, wie Fleisch, Milch, Butter u. s. w., eingeführt oder in Verkehr gebracht werden dürfen.

III. Gruppe.

Faserstoffe, Färberei.

Faserstoffe.

Rösten von Flachs, Ramie, Hanf u. dgl. von A. Lambling (D. R. P. Nr. 107 733). Das Verfahren besteht darin, dass das Röstgut bei 32 bis 38° unter Luftabschluss mit Amylobakterienculturen behandelt und darnach in demselben Behälter mit warmer Luft getrocknet wird.

Maschine zur Abscheidung der Fasern von Pflanzenstengeln. Nach R. J. Eke (D. R. P. Nr. 106 359) werden die Stengel vor dem Brechen und Ausschlagen der Holztheile durch ein oder mehrere Walzenpaare geführt, welche mit senkrecht zu ihren Achsen gerichteten Rillen versehen sind, in welche die Rippen der zugehörigen Walze eingreifen, um die Rinde der Stengel in der Längsrichtung zu spalten.

Verfahren, pflanzliche Fasern zu degummiren und ihnen ein glänzendes, seidenartiges Aussehen zu geben. Nach A. Bouilliant (D. R. P. Nr. 106 824) werden die pflanzlichen Fasern (Ramie) zuerst mit einer gesättigten Lösung von Chlornatrium auf 105 bis 110° erwärmt. Durch die Erwärmung werden Gummi, Harze u. s. w. halbflüssig und in diesem Zustande in Folge der Osmose durch die Chlornatriumlösung ersetzt. Alle in den Fasern enthaltenden Stoffe steigen an die Oberfläche, von wo sie abgezogen werden. Nach vollendeter Behandlung werden die Ramiefasern mit kaltem Wasser gewaschen, um den grössten Theil des Salzes zu entfernen, dann in ein 10proc. Seifenbad gebracht und während zwei Stunden aufgekocht. Die Fasern werden wieder mit kaltem Wasser gewaschen und darauf während einiger Minuten in eine Säurelösung, z. B. in eine Schwefelsäurelösung von 1:1000, getaucht. Hierdurch wird die Seife, die sich in den Faserzellen befindet, zersetzt und letztere werden mit einer Fettsäure ausgefüllt, die die Faser beim Bleichprocess schützt und ihr ein glänzendes seidenartiges Ansehen verleiht. Die aus dem Säurebad gewonnene Faser wird auf bekannte Weise getrocknet und gebleicht, z. B. durch Kaltbeizen in unterchlorigsaurem Natron, welches die Fasern nicht angreifen kann.

Veredlung der Jutefaser. Nach Ch. Knab (D. R. P. Nr. 113 637) werden ungesponnene, gesponnene oder verwebte Jutefasern

in einer 30- bis 35grädigen Aetzkali- oder Aetznatronlauge in möglichst kurzer Flotte bei einer Temperatur von 50 bis 75° eine Zeit lang behandelt (gut durchgequetscht) und etwa eine Stunde darin stehen gelassen, hierauf ausgeschleudert und in verschlossenen Behältern oder Säcken einer Temperatur von 40 bis 50° etwa 24 Stunden lang ausgesetzt, wodurch der anhaftende Pflanzenleim gänzlich zur Lösung gebracht wird. Hierauf werden die so behandelten Fasern mit Wasser ausgelaugt, ausgeschleudert und durch ein concentrirtes Emulsionsbad, welches aus einer mit etwas Wasser verdünnten Mischung von Baumöl und Kalilauge besteht, genommen, leicht ausgewunden und wiederholt bei etwa 75° 24 Stunden stehen gelassen, hiernach kurze Zeit ausgekocht, geschleudert und getrocknet.

Die Vorrichtung zum Trocknen und gleichzeitigen Ablösen der holzigen Theile von chemisch gerösteten Flachsstengeln von A. Badoil (D. R. P. Nr. 112431) besteht aus glatten oder geriffelten Quetschwalzen, welche die Flachsstengel brechen, einer oder mehreren Rippen- oder Daumenwalzen, welche unter gleichzeitiger Durchlüftung durch einen auf der anderen Seite der Flachsmasse befindlichen Ventilator gegen die Masse schlagen, wodurch die holzigen Theile von den Fasern losgelöst und entfernt werden, und einem Trockenwalzensystem, in welchem die von allen anderen Bestandtheilen befreiten Flachsfasern vollständig getrocknet werden.

Maschine zum Abscheiden der Ramiefasern und ähnlicher verspinnbarer Fasern von Pflanzenstengeln nach Lacôte et Marcou Frères (D. R. P. Nr. 114875).

Neuerung beim Entbasten von Rohseide in Baumwoll-Seide-Geweben. Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik (D. R. P. Nr. 110633) lässt den zuvor in heissem Wasser genetzten Halbseidenstoff durch ein Bad, welches aus 7 Th. Natronlauge von 40° B., 3 Th. Traubenzucker und 2 Th. Wasser unter Vermeidung starker Erwärmung hergestellt ist, 5 bis 10 Minuten lang hindurchlaufen, wobei die Seide ohne Schädigung entbastet und die Baumwolle ohne Einschrumpfen mercerisirt wird. Beides ist durch den Zusatz des Traubenzuckers zur Alkalilauge ermöglicht.

Beschwerung von Seide oder anderer Fasern mit Eiweisskörpern und Formaldehyd. Die Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 106958) behandelt die Fasern, besonders weisser Seide, unter Benutzung der im Hauptpatent (88114) angegebenen Reaction mit Lösungen von Eiweisskörpern, wie Gelatine, Leim, Albumin oder Caseïn, und Formaldehyd, allenfalls in Verbindung mit Beizen aus Uran, Wismuth, Blei, Wolfram, Baryum, Antimon, Zinn, Eisen und Gerbstoffen oder Seifen. Man erzielt schon ohne Beizen bei weisser Seide durch mehrmalige Behandlung Beschwerungssätze von 30 bis 50 Proc., welche ganz unschädlich sind, und kann, wenn man daneben, wie bisher allein üblich, die metallischen Beizen der Metalle mit hohen Aequivalentgewichten benutzen will, diese

in beträchtlich geringeren Mengen anwenden. Die Seide erhält durch die Formaldehydbehandlung einen sehr hohen Glanz, den krachenden Griff und wird im Faden bedeutend kräftiger, wodurch sie haltbarer wird und sich leichter spulen lässt.

Verfahren zur Herstellung von Fäden, Bogen, Films u. dgl. aus Viscose von Ch. H. Stearn (D. R. P. Nr. 108 511) besteht darin, dass das nach Pat. 70 999 erhältliche, als Viscose oder Viscoid bekannte Cellulosederivat in Wasser gelöst und durch enge Oeffnungen in ein Chlorammoniumbad gespritzt wird. Die erhaltenen Fäden können sofort verzwirnt oder aufgespult werden. Durch Ausspritzen aus engen Schlitzen erhält man Bogen oder Films, die sich zum Schreiben oder Drucken sowie für photographische kinematographische Zwecke verwenden lassen.

Waschen von aufgespulten oder aufgewickelten Cellulosefäden, -Häutchen u. dgl. Um nach M. Fremery und J. Urban (D. R. P. Nr. 111 409) mit wenig Waschwasser und in kurzer Zeit Cellulosefäden vollkommen auszuwaschen, lässt man die oben eintretende, zum Auswaschen dienende Flüssigkeit die über einander gelagerten Spulen oder Walzen, auf denen die Fäden oder Häutchen aufgewickelt sind, nach einander berieseln. Die ausgewaschenen Walzen werden oben entfernt, alle Walzen höher gerückt und unten noch nicht gewaschene Walzen eingesetzt.

Nach dem Zusatzpat. 111 790 hat sich als zweckmässig herausgestellt, angesäuertes oder salzhaltiges Wasser zum Auswaschen zu verwenden und nur zum Schluss mit reinem Wasser nachzuwaschen. Wenn Essigsäure oder eine andere leicht flüchtige Säure angewendet wird, kann ein weiteres Waschen mit reinem Wasser sogar entbehrt werden, da die verbleibende Essigsäure beim nachfolgenden Trocknen sich verflüchtigt, ohne das Cellulosegebilde schädlich zu beeinflussen.

Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen. Nach E. Bronnert, M. Fremery und J. Urban (D. R. P. Nr. 115 989) lässt man in den wie sonst mit Ammoniakflüssigkeit und Kupferspänen beschickten hohen Cylindern während etwa 10 Stunden kalte Pressluft aufsteigen und trägt zugleich dafür Sorge, dass die Temperatur der Flüssigkeit stets auf 0° bis 5° gehalten wird. Es geschieht dies z. B. dadurch, dass man um die Cylinder einen Kühlmantel legt, in welchem stark gekühlte Salzlösung circulirt. Die so erhaltenen Lösungen sind nur in der Kälte haltbar. Bei Temperaturen über + 5° scheidet sich rasch so viel Kupferhydroxyd $Cu(OH)_2$ aus, dass der verbleibende Kupfergehalt nur mehr etwa 2 bis 2,5 Proc. beträgt. Die so erhaltenen Lösungen sollen Verwendung finden zur Herstellung von concentrirten Lösungen aufgeschlossener Cellulose, die in vorzüglicher Weise geeignet sind, zu feinen Glanzstofffäden verarbeitet zu werden [1]).

1) Nach dem Verfahren zur Herstellung der Kunstseide von Fremery und Urban werden in Deutschland drei Fabriken errichtet in Oberbruch, in Mülhausen i. E. und in Glauchau.

Cellulose, welche in Kupferoxydammoniak gelöst werden soll, wird nach M. Fremery und J. Urban (D. R. P. Nr. 111 313) vorher mit Chlor behandelt.

Nach dem Verfahren des franz. Pat. 286 925 vom 17. März 1899 von Fremery & Urban in Oberbruch erleichtert man die Auflösung der Cellulose in Kupferoxydammoniak dadurch, dass man die Cellulose einer energischen Bleichung unterzieht, indem man sie z. B. 12 bis 18 Stunden in einer 1,5proc. Chlorkalklösung liegen lässt. So vorbehandelte Cellulose löst sich zu 10 und mehr Procent in Kupferoxydammoniaklösung. Lässt man die Bleichung noch energischer wirken, so erhält man nach dem Auflösen in Kupferoxydammoniak keine gelatinöse Masse, sondern eine Flüssigkeit, aus welcher sich brauchbare Fäden nicht herstellen lassen. Auch die Ueberführung in Pergament durch Schwefelsäure oder Chlorzink erleichtert die Auflösung der Cellulose in Kupferoxydammoniak. — Das Verfahren des franz. Pat. 286 692 vom 10. März 1899 derselben Firma besteht darin, dass die in Kupferoxydammoniak oder Chlorzink gelöste Cellulose durch Ausfällung in Fäden übergeführt wird, welche auf Walzen aufgewickelt und dann in gewöhnlicher Weise oder im Vacuum oder unter Zuführung eines Luftstroms bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet werden. Durch die beim Trocknen eintretende Spannung erhalten die Fäden schönen Glanz.

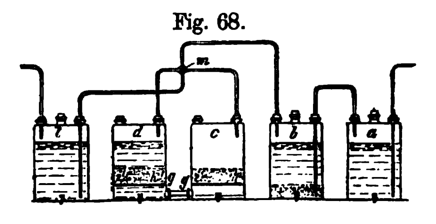
Das Verfahren zur Herstellung von in Ammoniak löslicher Kupferhydroxydcellulose von E. Bronnert (D. R. P. Nr. 109 996) besteht darin, dass Cellulose zunächst in die von Cross und Bevan entdeckte Natroncellulose übergeführt wird, welche dann mit Kupfersulfat verrieben wird. Durch doppelte Umsetzung entsteht dabei schwefelsaures Natrium und eine lose Verbindung von Kupferhydroxyd und Cellulose. Diese lose Verbindung ist durch Wasser genau wie die Natroncellulose zersetzlich unter Abscheidung von Cellulosehydrat und Kupferhydroxyd. In Ammoniak ist sie sofort löslich zu einer selbst bei höherer Temperatur ihre Viscosität bewahrenden Flüssigkeit. Es werden z. B. 162 g trockene Cellulose (1 Mol.) fein zerschnitten und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von 80 g reinem Natronhydrat in 500 g Wasser gut durchgemischt. Nach etwa einstündigem Stehen werden sodann 249 g (= 1 Mol.) krystallisirten Kupfersulfats ($CuSO_4 + 5H_2O$) in fein gepulvertem Zustande zugefügt und unter Vermeidung erheblicherer Erwärmung innig gemischt. Das so erhaltene homogene hellblaue Product ist direct in concentrirter wässeriger Ammoniakflüssigkeit löslich, wobei der grösste Theil des gebildeten Natriumsulfates zurückbleibt. Zweckmässig werden dabei die Verhältnisse so gewählt, dass auf je 1 Mol. Kupferhydroxydcellulose beiläufig 16 bis 20 Mol. Ammoniakgas kommen. Die Lösungen sollen im Zeugdruck und zur Herstellung von Glanzstofffäden Verwendung finden.

Zur Herstellung eines filzartigen Stoffes aus Cellulose wird nach E. Krusche (D. R. P. Nr. 106 043) eine dünne Cellu-

loseschicht, Baumwolle, Jutefaser, Watte u. s. w., auf einer Kupferplatte ausgebreitet und mit einer Kupferoxydammoniaklösung begossen. Hierdurch löst sich die Cellulose theilweise auf. Durch Begiessen mit Kalioder Natronlauge wird die gelöste Cellulose als gallertartige Masse ausgefällt, welche die noch vorhandenen Fasern bei Anwendung von Druck zu einem gleichmässigen Stoff zusammenklebt. Der so erhaltene Stoff wird in einer Schwefelsäurelösung gewaschen und gibt dann je nach der Färbung der benutzten Faser einen weissen (Baumwolle), gelben (Jute) oder andersfarbigen Stoff. Benutzt man an Stelle der Natronlauge eine Schwefelsäurelösung in der entsprechenden Menge und Concentration als Fällungsmittel, so erhält man ein weicheres, weniger widerstandsfähiges Product.

Verfahren zur Herstellung von Celluloselösungen der Société Générale pour la Fabrication des matières Plastiques (D. R. P. Nr. 113 208) besteht darin, dass man beständig in einem mit Ammoniak gesättigten Medium arbeitet, wodurch die Abnahme der Flüssigkeit an Ammoniak und folglich ihre Zersetzung vermieden wird, und dass man gleichzeitig die mit Ammoniak geschwängerte Luft auf das Kupfer und die Flüssigkeit auf die Cellulose einwirken lässt. Zur Ausführung des Verfahrens dient ein Apparat, welcher aus den 5 Gefässen *abcd* und *l* (Fig. 68) besteht, welche hermetisch geschlossen sind. Der Behälter *a* ist mit Ammoniak, der Behälter *b* mit Ammoniak und Kupfer, und jeder der Behälter *c* und *d* mit einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung, Kupfer und Cellulose, gefüllt. Der Behälter *l* enthält angesäuertes Wasser. In das Gefäss *a* lässt man Luft eintreten, um die Operation zu regeln. Indem die Luft durch das darin enthaltene Ammoniak streicht, sättigt sie sich mit diesem Gas und geht alsdann durch die Flüssigkeit des Behälters *b*, welcher die ammoniakalische Kupferoxydlösung enthält. Aus dem Gefäss *b* streicht die Luft je nach der Stellung des Dreiweghahnes *m* entweder durch den Behälter *c*, wo sie die Flüssigkeit durch den Siebboden *ik* und das Verbindungsrohr *gg* nach *d* treibt und dort in Blasen durch die Flüssigkeit hindurchtritt, oder die Luft geht durch *d* und treibt die Flüssigkeit nach *c*. Indem man durch eine Vierteldrehung des Hahnes diesen Vorgang abwechselnd wiederholt, wird die Lösung in vollkommener Weise erzielt und die Flüssigkeit absolut homogen.

Fig. 68.



Zur Herstellung künstlicher Seide sind nach C. A. Granquist (D. R. P. Nr. 111 333) die Mundstückhalter *bb*¹ (Fig. 69 S. 450) drehbar oder nicht drehbar auf dem Flüssigkeitszuleitungsrohr *c* angebracht und bilden, damit die einzelnen Fädchen bei dem Auspressen der halbflüssigen Masse zusammenkleben, mit einander spitze Winkel. Die Flüssig-

keitszuführung zu den Mundstückhaltern $b\,b^1$ wird selbstthätig beim Aufwärtsdrehen derselben abgesperrt, um die Mundstücke $d\,d^1$ bequem reinigen zu können. Die Mundstücke $d\,d^1$ der Mundstückhalter sind zwecks guter Führung der Fäden mit verschiebbaren Verlängerungsstücken versehen.

Fig. 69.

Gewebefasern aus Cellulose, welche als Ersatz für Seide dienen sollen. Das Verfahren von W. P. Dreaper (D. R. P. Nr. 113 786) besteht darin, dass man Cellulose in einer basischen Zinksalzlösung, zweckmässig unter Zusatz eines Erdalkalimetallsalzes und etwa unter Zusatz eines die Wasserdichtigkeit bewirkenden Agens, z. B. Gelatine, die dann durch Formaldehyd unlöslich gemacht wird, auflöst und diese Lösung darauf durch feine Oeffnungen in eine Fällflüssigkeit eintreibt. Die hierdurch gebildeten Fäden werden aufgewunden und unter erheblicher Streichung getrocknet.

Darstellung von Celluloseestern. Nach G. Henkel-Donnersmark (D. R. P. Nr. 112 817) wird das Verfahren des Pat. 105 347 (J. 1899, 1064) auch auf andere Säuren ausgedehnt. 162 Th. Cellulose, wie sie aus Lösungen von Cellulosesulfocarbonat erhalten wird, werden mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 198 Th. Magnesiumbutyrat vermischt und die Mischung zur Trockne verdampft. Zu dieser Mischung gibt man 213 Th. Butyrylchlorid und ein geringe Menge, etwa 25 Th. Butyrylanhydrid. Nachdem die Mischung einige Zeit sich selbst überlassen war, steigert sich die Temperatur und die Masse beginnt sich zu verdicken. Man gibt dann in der oben geschilderten Weise allmählich Nitrobenzol hinzu. Die angewendete Gesammtmenge des Nitrobenzols ist für das Endergebniss unwesentlich und hängt daher nur von dem Grade eines genügenden Fliessvermögens ab, um eine spätere Fällung des Cellulosebuttersäureesters zu ermöglichen. — Ein gemischter Ester (z. B. Celluloseacetobutyrat) wird erhalten, wenn die obige Mischung von 162 Th. von Cellulose mit 198 Th. von Magnesiumbutyrat mit zwei Molecülen eines vom Butyrylchlorid verschiedenen Säurechlorides behandelt wird. Wenn man 147 Th. Acetylchlorid und etwa 25 Th. Essigsäure- oder Buttersäureanhydrid verwendet, erhält man Celluloseacetobutyrat. Die Reaction wird in der gleichen Weise geleitet. Der erhaltene Körper erweist sich als Celluloseacetobutyrat, da er eine Butyrylgruppe auf drei Acetylgruppen enthält. Von dem Celluloseacetat ist der Körper durch seine Löslichkeit in Aceton unterschieden. Die Einheitlichkeit des Productes ergibt sich aus seiner Löslichkeit in Aceton, während aus einem mechanischen Gemenge von Cellulosetetracetat und Cellulosetetrabutyrat durch Aceton nur das Butyrat gelöst wird, während das Acetat ungelöst zurückbleibt. — Wenn man die höheren Fettsäuren von der Heptylsäure oder Oenanthylsäure aufwärts anwendet, ist es wünschenswerth, die Esterificirung dadurch zu befördern, dass die Mischungen auf Temperaturen nicht über 90 bis 100°

erhitzt werden. — Fettsäuren, welche angewendet werden können, sind die einbasischen Fettsäuren von Essigsäure aufwärts bis $C_{18}H_{36}O_2$ Stearinsäure, Angelicasäure, Hypogaeasäure, sowie auch fettaromatische Säuren, z. B. Phenylessigsäure oder Phenylpropionsäure. — Zur Darstellung von Cellulosepalmitat schmilzt man 53,4 Th. Magnesiumpalmitat im Dampfbad und gibt 16,2 Th. Cellulose hinzu. Man mischt gut und lässt bei einer 80° nicht überschreitenden Temperatur trocknen. Das Product wird fein gemahlen und mit 10 Th. Essigsäureanhydrid und 48 Th. Palmitylchlorid vermischt. Die Einwirkung wird bei einer Temperatur von ungefähr 90° ausgeführt. Sobald man an einer kleinen Probe bemerkt, dass die Masse plastisch und zähe wird, gibt man Nitrobenzol in der bei der Darstellung der anderen Ester angegebenen Weise hinzu. Es ist aber besonders darauf zu achten, dass der Zusatz des Nitrobenzols derartig erfolgt, dass eine Unterbrechung der Reaction nicht eintritt. Man erhält schliesslich eine viscose Lösung. Sie wird in Alkohol gegossen und der so erhaltene Niederschlag in der gleichen Weise wie die anderen Celluloseester gereinigt. — Zur Darstellung von Cellulosephenylacetat verfährt man genau, wie in dem Pat. 105 347 zur Darstellung von Cellulosetetracetat angegeben ist, indem an Stelle des dort benutzten Magnesiumacetats die äquivalente Menge phenylessigsaures Magnesium benutzt wird und an Stelle des Acetylchlorides die äquivalente Menge Phenylessigsäurechlorid verwendet wird. Ein Ersatz des Essigsäureanhydrids durch Phenylessigsäureanhydrid braucht nicht vorgenommen zu werden.

Zur Herstellung von Viscose werden nach H. Seidel (M. Wien. 1900, 35) 100 g Sulfitcellulose, nachdem sie mehrere Stunden in 1proc. Salzsäure gelegen haben, darauf ausgequetscht und gespült worden sind, mit einer Lösung von 40 g Aetznatron in 200 cc Wasser kräftig durchgerührt und 3 Tage in einem verschliessbaren Gefässe stehen gelassen, darauf mit 100 g Schwefelkohlenstoff durchgerührt und 12 Stunden stehen gelassen. Aus der dabei entstehenden gelben Lösung kann die Viscose durch Alkohol oder Chlornatrium ausgefällt werden. Diese Viscose ist immer etwas schwerer löslich als die ursprüngliche, dagegen ist die Lösung heller, und kann sie sogar farblos erhalten werden. — Die aus Sulfitcellulose dargestellte Viscose eignet sich nicht in dem Maasse zur Herstellung von plastischen Massen, als es meist heisst. Dagegen ist sie mit Zink- oder anderen Metallsalzen zusammen ein ausgezeichnetes Papierleimmittel. Films aus Viscose, welche aus Sulfitcellulose gewonnen war, herzustellen ist noch nicht gelungen; wohl aber hat man dünne Viscoidhäutchen erhalten. Mit den Salzen der Schwermetalle gibt die fast neutrale Viscoselösung Niederschläge. Die Salze der Viscose zersetzen sich noch leichter als die Viscose selbst. Zieht man Baumwolle zuerst durch eine Viscoselösung und nach Ausquetschen durch Acetatlösungen von Thonerde, Chromoxyd oder Eisenoxyd, so werden letztere in reichlicher Menge auf der Faser fixirt. (Baumwollbeizung.) Um Viscoid in Form durchsichtiger widerstandsfähiger

Platten zu erhalten, ist Kattun zunächst zu behandeln wie sonst bis zum Schwefelkohlenstoffzusatz; darauf ist derselbe 12 Stunden in eine Schwefelkohlenstoffatmosphäre einzuhängen. Die gespülte viscosisirte Masse wurde auf eine Glasplatte gespannt, 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur, darauf im Trockenschrank getrocknet und schliesslich in verdünnte Salzsäure oder Essigsäure eingelegt. Die pergamentähnlichen Platten werden bei 100° weich, so dass man ihnen jede beliebige Form geben kann; sie lassen sich mit Chlorkalk bleichen und auch färben wie Baumwolle, dabei vollkommen durchsichtig bleibend.

Kunstseiden und Glanzstoff bespricht E. Hanausek (Oesterr. Chemzg. 1900, 568). Die Viscoseseide aus Cellulosethiocarbonat (Viscoïd) entbehrt noch der praktischen Bedeutung, auch scheint das Verfahren von Cross-Bevan u. A. keinen ökonomischen Fortschritt gegenüber den Herstellungsmethoden des Glanzstoffes zu bedeuten. Dasselbe ist wegen der entstehenden Schwefelkohlenstoffdämpfe gefährlich und auch gesundheitsschädlich. — Die Festigkeit der Viscoseseide dürfte im feuchten oder nassen Zustande ebenso abnehmen, wie bei anderen Kunstseiden. — Die „Vereinigten Glanzstofffabriken" erzeugen „Glanzstoff", dessen Fäden beim Lagern nicht mürbe werden, sich egal färben lassen, hohen Glanz, hohe Elasticität und eine erhebliche Zugfestigkeit besitzen sollen.

Künstliche Seiden untersuchte C. Hassack (Oesterr. Chemzg. 1900, 235). Hierzu standen ihm Chardonnet-Seiden aus den beiden französischen Fabriken von Près de Vaux (bei Besançon) und Fismes (in Nordfrankreich), und aus der englischen Fabrik von Walston, Kunstseide nach dem Lehner'schen Verfahren aus der Fabrik der Kunstseide-Actiengesellschaft in Glattbrugg (bei Zürich), Celluloseseide nach dem Verfahren von Pauly von der „Vereinigt. Glanzstoff-Fabriken A. G." in Oberbruch (bei Aachen) und endlich englische Gelatineseide in weisser und gefärbter Waare zur Verfügung. Im äusseren Ansehen sind die Producte von Près de Vaux, Fismes und Glattbrugg einander sehr ähnlich, übertreffen die echte Seide bedeutend an Glanz, sind jedoch steifer als diese und besitzen nicht den charakteristischen „krachenden" Griff des echten Stoffes. Die Seide von Walston fühlt sich rauh an und sieht haarig aus; sie erinnert nach Glanz und Beschaffenheit mehr an Mohairwolle als an Seide. Die Celluloseseide aus Oberbruch ist im rohen Zustande den erstgenannten Collodiumseiden sehr ähnlich, ihr Glanz ist noch schöner und gleichmässiger, im fertigen Zustande besitzt sie aber auch das Craquant der echten Seide in überaus auffallender Weise. Die Gelatineseide ist mehr silberglänzend und sehr brüchig, sie zerreisst schon beim leichten Reiben zwischen den Fingern. — Alle künstlichen Seiden kommen ihrer geringen Festigkeit und grossen Dicke wegen nur in hohen Titres vor; sie bestehen aus 6 bis 20 Einzelfäden und wiegen 80 bis 200 den. — Unter dem Mikroskope sind alle künstlichen Seiden sofort durch ihre grössere Dicke von der echten Seide zu unterscheiden, sowie durch die Oberflächenbeschaffenheit und ihre

Querschnittsform. — Alle künstlichen Seiden haben die Eigenschaft, in Wasser sehr stark zu quellen und ihre Dicke dabei um $^1/_3$ bis $^1/_4$ ihrer Breite im trockenen Zustande zu vergrössern, während Maulbeerseide und die wilden Seiden keine merkbare Quellung in Wasser erfahren. Diese Quellbarkeit ist jedenfalls die Ursache, dass die künstlichen Seiden in nassem Zustande so überaus an Festigkeit verlieren. Aber auch mit Tussah-Seide, welche in ihrer Breite den künstlichen Seiden nahe kommt, sind diese nicht zu verwechseln; es fehlen ihnen die charakteristische feine, aber sehr deutliche Längsstreifung und die Faserspalten, welche die Tussah-Seide auszeichnen. Jede einzelne der künstlichen Seiden zeigt aber auch gewisse, nur ihr eigenthümliche Eigenschaften, so dass man bei genauer mikroskopischer Untersuchung im Stande sein wird, dieselben zu erkennen; nur in Gemischen von solchen, die jedoch kaum in der Praxis vorkommen dürften, wird es schwierig sein, das Mengenverhältniss der einzelnen Producte annähernd zu bestimmen. — Auf die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung sei verwiesen.

Künstliche Seide bespricht H. Pfeiffer (Oesterr. Chemzg. 1900, 57). Darnach wird jetzt die Chardonnet-Seide in der Hauptfabrik in Besançon, in Spreitenbach, in der Schweiz und in Wolston in England nach folgendem Verfahren hergestellt: 4 k Baumwolle werden in 35 *l* über Nacht gestandener Nitrirsäure, bestehend aus 15 Th. rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) und 85 Th. concentrirter Schwefelsäure 4 bis 6 Stunden eingeweicht. Wenn eine Probe unter dem Mikroskope im polarisirten Lichte hellblaue Färbung zeigt, so ist Tetranitrocellulose gebildet. Die Masse wird nun hydraulisch gepresst, gewaschen, wieder gepresst und kommt jetzt als Presskuchen mit 36 Proc. Wasser zu je 22 k in 100 *l* einer Mischung aus gleichen Theilen Aether und Alkohol. In etwa 20 Stunden ist Lösung eingetreten. Unter 30 bis 60 Atm. Druck wird die Flüssigkeit (Collodium) durch 20 mm dicke Watte filtrirt, das Collodium durch ein weites Rohr in den Spinnraum, durch engere Rohre an den Spinnrahmen und durch Capillaren von 0,01 mm Oeffnung mit 40 bis 50 Atm. Druck herausgepresst. In neuester Zeit wendet man statt des Druckes auch Evacuation an. Die an der Luft sofort erstarrenden Fäden werden von einer Spinnvorrichtung erfasst, zusammengedreht, so dass Seidenfaden von 1 bis 40 μ Dicke entstehen. Sie sind von grauweisser Farbe, besitzen gegenüber der natürlichen Seide 33 Proc. Stärke und 80 Proc. Elasticität. Vorzug der Chardonnetseide ist das gleichmässige und brillante Färben derselben. Nachtheil: geringe Stärke und Elasticität und Empfindlichkeit gegen Wärme und Wasser. Es werden jetzt in Besançon täglich von 300 Arbeitern 400 k Collodiumseide fabricirt.

Künstliche Seide ist nach E. Levy (Färbz. 1900, 135) für die Herstellung von Besatzartikeln von grosser Bedeutung [1]).

---

1) Darnach brachte man im Herbst 1898 die ersten kunstseidenen Besatzartikel (Litzen und Soutache) mit gutem Erfolge in den Handel. Die Fabrikate

Eiweissartige Verbindungen in der Seide. G. Wetzel (Z. physiol. 26, 535) fand, dass das Fibroin, der Seidenleim und das Conchiolin mit Säuren u. A. solche Zersetzungsproducte liefern, die mit Phosphorwolframsäure fällbar sind, also einen basischen Charakter haben müssen. Es muss also in ihnen die Gegenwart einer basische Körper liefernden Gruppe angenommen werden. Die Menge der Basen ist im Fibroin äusserst gering, eine im Verhältniss zu diesem Stoffe grössere Menge ergeben der Seidenleim und das Conchiolin. Jedoch müssen auch diese Körper noch zu denen mit wenig basischen Zersetzungsproducten gerechnet werden. Aus den Spaltungsproducten des einen Fibroinpräparates liess sich von den bisher bekannten Hexonbasen, dem Histidin, Arginin und Lysin, das Histidin isoliren und durch seine Krystallform als solches erkennen.

Bleicherei, Färberei, Zeugdruck.

Beizen. Das Verfahren zum Beizen thierischer Gespinnstfasern von O. P. Amend (D. R. P. Nr. 108 847) ist dadurch gekennzeichnet, dass man das Beizen der Wolle und Seide mit Chromsäure nicht bei Siedehitze, sondern bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt, wodurch die Faser nach Ausweis einer Versuchsreihe sehr geschont wird, und dass man die Chromsäure dann auch bei gewöhnlicher Temperatur reducirt.

Zum Beizen von Wolle wird dieselbe nach O. P. Amend (D. R. P. Nr. 115 248) zunächst mit einer verdünnten Säure behandelt; besonders vortheilhaft soll eine 0,1 proc. Oxalsäurelösung sein, für welche eine Temperatur von etwa 50° bei einer $^1/_2$stündigen Einwirkungsdauer äusserst vortheilhaft sein soll. Die Stärke der verdünnten Säure, ihre Temperatur, sowie die Einwirkungsdauer können für diese Vorbehandlung ganz beträchtlich wechseln. Im Allgemeinen jedoch erfordert die Wolle in verdünnter Säure bei niedrigerer Temperatur eine längere Einwirkungs-

---

waren ausgezeichnet durch einen Glanz, welcher den der besten Organsine hinter sich liess, und auch die Haltbarkeit war befriedigend, so lange die Waare vor Feuchtigkeit geschützt war. Jedoch vermochte die recht bedenkliche Eigenschaft der Empfindlichkeit gegen Nässe nicht die allgemeine Aufnahme und Anwendung der kunstseidenen Besätze in der Confectionswelt zu hintertreiben. Der schöne Glanz der Waare schlug alle Bedenken, welche sich gegen sie erhoben, nieder, und im Frühjahr 1899 war die Nachfrage nach Kunstseide eine derartige, dass ihr von den Lieferanten nicht im Entferntesten entsprochen werden konnte. Die Preise stiegen ins Ungeheuerliche, man bezahlte einen prima kunstseidenen Soutache mit 15 Mk. für 100 m, während eine äquivalente Waare aus Naturseide etwa 5 Mk. kostete. Trotzdem ist die Kunstseide auf dem Platze geblieben, wenn auch nicht mehr so stürmisch und heiss begehrt wie früher. Auch die Preise, welche heute für Kunstseide gezahlt werden, sind lange nicht die, welche sie vor einem Jahre brachte, obwohl sie die Preise für Naturseide immer noch erheblich übersteigen. — In seinen Eigenschaften ist das Product nach wie vor das alte: sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit, aber dafür um so schönerer Glanz! Und letztere Eigenschaft ist es, welche ihr die dauernde Existenz sichert.

dauer und für eine stärkere Säure eine niedrigere Temperatur. Die Temperatur der verdünnten Säure kann erheblich über 50°, selbst bis zum Siedepunkt, gesteigert werden. Da jedoch durch Kochen die Faser der Wolle leicht schädlich beeinflusst werden kann, wird sich eine so hohe Temperatur in der Praxis nicht empfehlen. Für eine ununterbrochene, schnelle und praktische Ausführung des Verfahrens haben sich die oben angegebene Stärke, Temperatur und Dauer als zufriedenstellend erwiesen, nämlich 0,1proc. Säure bei etwa 50° und $^1/_2$ Stunde Dauer. — Nach dieser Vorbehandlung wird die Faser für etwa $^1/_2$ Stunde der Einwirkung einer Chromsäurelösung geeigneter Stärke, etwa von $^1/_{30}$ Proc. Chromsäuregehalt unterworfen, wobei die Temperatur nicht so hoch ist, dass die Faser oxydirt wird. In der Praxis wird das erste Bad (für die Vorbehandlung) in Form einer wässerigen Lösung benutzt und die Chromsäure wird zu dieser sauren Flüssigkeit der Vorbehandlung zugesetzt, wodurch die Temperatur des Bades etwas niedriger wird. — Für die dritte Operation wird zu dem Chromsäurebad der zweiten Operation ein geeignetes Reductionsmittel (metallisch oder nicht metallisch) hinzugesetzt; eine 0,2proc. Natriumbisulfitlösung hat sich als Reductionsmittel vortheilhaft erwiesen. In diesem Reductionsbad wird die Wolle etwa $^1/_2$ Stunde behandelt. Die Temperatur des Bades während dieser dritten Operation wird etwas niedriger als diejenige des Chromsäurebades sein, welches sich schon etwas abgekühlt hat. Jedoch kann die Temperatur dieses Bades der dritten Operation erheblich variirt werden, allerdings darf dieselbe nicht so erhöht werden, dass die Faser oxydirt und dadurch angegriffen wird. — Auf der so gebeizten Wolle ist eine gewisse Menge Säure aus dem Reductionsbad zurückgeblieben, welche in dem darauf zu benutzenden Färbebad eine unerwünschte Wirkung ausüben könnte, was in der vierten Operation durch Beseitigung dieses Säurerestes vermieden werden soll. — In dieser vierten Operation wird die Wolle in einem Waschbade behandelt, welches eine neutralisirende Substanz enthält, durch deren Wirkung die Säure sich leicht entfernen lässt. In der Praxis lässt man die Beizflüssigkeit ablaufen und das Waschbad für die vierte Operation einlaufen. Jedes beliebige Neutralisationsmittel, welches für die Neutralisation der Säure des Reductionsbades geeignet ist, kann benutzt werden. Ein Waschbad, bestehend aus einer Lösung mit etwa $^2/_{15}$ Proc. Natriumcarbonat, ist genügend wirksam. Selbstverständlich kann jedes andere Neutralisationsmittel benutzt werden, so etwa Ammoniak- oder Kalkwasser. Die Faser wird der Einwirkung des Waschbades, dessen Temperatur allmählich von der Zimmertemperatur bis auf etwa 60° gesteigert wird, für etwa $^1/_2$ Stunde unterworfen, wonach die Wolle fertig zum Färben ist. — Die Temperaturen und die Dauer bei den verschiedenen Operationen können bei vorliegender Erfindung erheblich variiren. Die Dauer der Behandlung der Wolle in den verschiedenen Operationen hängt im Allgemeinen von der Temperatur und Stärke des Bades sowie von der Beschaffenheit der Wolle ab.

Veredelung von Textilfasern. Nach F. W. Scheulen (D. R. P. Nr. 109 607) werden Garne oder Gewebe aus Baumwolle, Wolle oder Tussah-Seide nach Entfernung der Schlichte und des Spinnöls über zwei Walzen aus Porzellan oder Aluminium gelegt und durch Salpetersäure von 42 bis 47° B. bei Baumwolle, von 35° B. bei Wolle und Tussah-Seide, 2 bis 5 Minuten hindurchgeführt und darauf ausgewaschen. Beim Nitriren loser Faser mit Salpetersäure findet ein starkes Einlaufen der Faser bis zu 15 Proc. statt; hier wird dies durch die Walzen verhindert, aber eine starke Spannung in der Faser hervorgerufen. Diese Spannung geht beim Auswaschen nicht nur nicht zurück, sondern es tritt sogar eine bis zu 5 Proc. betragende Verlängerung ein. Die so behandelte Faser besitzt eine noch grössere Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe und Beizen als mercerisirte Faser und zeigt einen hohen seideartigen Glanz und Griff, den sogenannten „Seidenkrach".

Verfahren zum Fixiren von Thonerde oder Chromoxyd, namentlich für die Türkischrothfärberei. Nach H. v. Niederhäusern (D. R. P. Nr. 110 680) werden Thonerde und Chromoxyd aus ihren Lösungen in Alkalien, z. B. Natronlauge, mit welchen man die Gewebe klotzt, durch gasförmige Kohlensäure auf der Gewebefaser niedergeschlagen, indem man die Gewebe in einem Behälter der Einwirkung der Kohlensäure aussetzt. Als Nebenproduct bildet sich Alkalicarbonat. Man setzt dem Thonerdenatron Natriumsulforicinat oder Türkischrothöl zu. Bisher war statt dieses einmaligen Beizens ein zweimaliges Klotzen, zuerst in Türkischrothöl und dann in Thonerdebeize, ein zweimaliges Trocknen oder Dämpfen zum Fixiren des Oeles und eine Fixirungspassage zum Fixiren der Thonerde nothwendig.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 112 141 klotzt man die Gewebe oder Garne mit einer Mischung von Natriumaluminat und Türkischrothöl (Natrium-, Kalium- oder Ammonium-Sulforicinat), behandelt mit gasförmiger Kohlensäure in einem Behälter, durch welchen man die Kohlensäure leitet, und fällt so Thonerde in dem Türkischrothöl äusserst fein und gleichmässig auf dem Stoff vertheilt, trocknet, wäscht aus und färbt, wobei entsprechend der feinen Vertheilung der Thonerde ein vollkommen gleichmässiges Türkischroth erzielt wird.

Eine neue Chrombeize bespricht M. v. Gallois (Mon. sc. 1900, 63). Mit löslichen Chromaten versetzte Chromsesquioxydlösungen geben, wenn man die damit behandelte Waare dämpft oder der Luft aussetzt, leicht Chromoxyd an die Faser ab, so dass nach dem Spülen oder nach dem Passiren durch eine schwache Sodalösung die Faser mit Chromoxyd gebeizt ist, welches gut Farbstoffe annimmt. Ebenso verhalten sich Thonerde- und vielleicht auch Eisensalze, so dass man, durch Anwendung gemischter Beizen und darauf folgendes Färben mit Alizarin u. s. w., eine grosse Reihe verschiedener Nüancen erzielen kann. Um die Beize völlig zu fixiren, genügt ein 12- bis 24stündiges Aufhängen an einem 30° R. warmen Orte oder ein 7 bis 15 Minuten langes Dämpfen. Man degummirt mit Sodalösung (10 g Krystallsoda im Liter), wäscht aus und

färbt. Verf. gibt als Beispiel für eine Chrombeize, die auch als Druckfarbe dienen kann und unter der sich ein gutes Weiss reserviren lässt, folgendes Beispiel. (Färbz. 1900, 127.) Es werden z. B. 1000 g Chromalaun gelöst und mit 800 g Krystallsoda gefällt, der Niederschlag wird gewaschen, abfiltrirt und in 200 g Schwefelsäure von 66° B. gelöst. Diese Lösung wird zu 5100 cc (9° B.) verdünnt, sie enthält ungefähr 3 Proc. Cr_2O_3. Dazu kommen 148 g Kaliumbichromat und eventuell, um ein Angreifen der Faser während des Dämpfens zu verhindern, 200 g Natriumacetat.

Druckfarbe:

Stärke	75 g,
Kartoffelstärke	25 g,
Chromsulfat 9° B.	1 *l*,
Olivenöl	10 cc.

Man kocht, lässt bis lauwarm abkühlen und gibt

Bichromat	30 g,
Natriumacetat	40 g

zu. Diese Druckfarbe wird nach Bedarf verdünnt.

Weissreserve:

Röstgummi	5 k,
Wasser	8 *l*,
Krystallisirte Citronensäure	4 k,
Olivenöl	10 g.

Antimonin. Das Doppelsalz von milchsaurem Antimon und milchsaurem Kalk ist nach F. Düring (Färbz. 1900, 319) vortheilhaft, da es nicht die Nachtheile der älteren Antimonsalze zeigt. Es besitzt die tannirte Faser die Fähigkeit, dieses Salz leicht und vollständig in Antimonoxyd und milchsauren Kalk zu zersetzen, da der milchsaure Kalk keine diesen Vorgang hemmende Verbindung darstellt, anderseits vermag auch die in Form von saurem milchsaurem Kalk gebundene und ohnehin schon schwache Säure weder auf Stoff, noch Tannat noch Tanninfarblack einzuwirken. Hauptsächlich wird Antimonin in solchen Baumwollfärbereien angewandt, die nur periodisch mit basischen Farbstoffen zu färben haben, und bei denen ein jedesmaliges Fortlassen der Antimonflotte früher mit grösserem Verlust an theuerem Antimon verbunden war. Ferner in Halbwoll- und Halbseidenfärbereien, die noch nach Zweibadmethoden arbeiten, bei denen man mit der bereits gefärbten thierischen Faser ungern in ein saures Antimonbad geht. Bei vergleichendem Beizen mit Antimonin und Antimonsalz fand sich, dass die gefärbte Wolle bereits aus dem Antimoninbade tiefer heraus kam als aus dem Antimonsalzbade, während die Fixirung des Baumwollfarbstoffs, sowie das bessere Ausziehen desselben bei den mit Antimonin gebeizten Stücken Baumwolle und Wolle gleichmässiger gedeckt erscheinen liess.

Weinstein, Milchsäure und Lactolin. Nach Versuchen von S. Kapff (Färbz. 1900, 149) muss das Lactolin als eine dem Weinstein in jeder Beziehung überlegene Hilfsbeize bezeichnet werden;

die Beize stellt sich als solche wesentlich billiger, sie bedingt eine Ersparniss an Farbstoffen, indem mit ein und derselben Menge auf Lactolinbeize dunklere Färbungen erhalten werden als auf Weinsteinbeize, die Festigkeit der Faser bez. des Garnes und Gewebes, und somit deren Haltbarkeit, ist eine höhere, man erhält bei gleicher Arbeitsweise wie bei Weinstein ebenso gleichmässige Färbungen, die Walkfähigkeit ist eine bedeutend bessere; in allen übrigen Beziehungen ist Lactolin dem Weinstein mindestens gleichwerthig. Milchsäure eignet sich in Folge ihrer raschen und dadurch leicht ungleichmässigen Reduction der Chromsäure nur für loses Material, sie schwächt die Faser mehr als Weinstein, ist ihm aber in allem Uebrigen ebenfalls überlegen; die Ersparniss an Beizkosten und Farbstoffen ist bei Milchsäure noch grösser als bei Lactolin.

Mercerisiren. Zum Mercerisiren von Strähngarn verwendet N. Istomin (D. R. P. Nr. 106 596) einen dehnbaren Haspel.

Vorrichtung zum Mercerisiren, Bleichen und Waschen von Garnen. Nach H. Krissmanek und F. Auderieth (D. R. P. Nr. 107 379) wird eine um eine wagrechte Achse sich drehende Trommel, deren Mantel auf der Innenseite schräg gestellte Schaufeln trägt, welche beim Umlauf der Trommel die Flotte heben und auf die auf der Trommelachse aufgesteckte Haspel herabfliessen lassen, zum Mercerisiren u. s. w. angewendet. Es können auch zwei Trommeln auf einer Achse angeordnet sein, wobei die verschliessbaren Oeffnungen der Trommel nach aussen gekehrt sind.

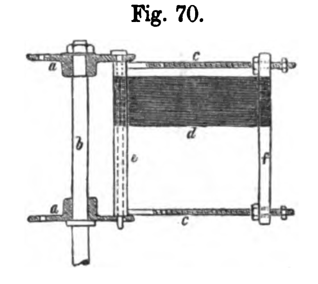
Verfahren des Dämpfens nach dem Mercerisiren zur Erzielung von Glanz auf Baumwolle. Nach La Société F. Vanoutryve & Cp. (D. R. P. Nr. 109 937) werden die in bekannter Weise unter Spannung mit concentrirter Alkalilauge mercerisirten Garne oder Gewebe unter Aufrechterhaltung der Spannung und vor dem Auswaschen der Alkalilauge gedämpft, z. B. 10 bis 15 Minuten unter einem Druck von 3 bis 4 Atm. Hierdurch wird ein dauerhafter, auch dem Waschen widerstehender Glanz erzielt. Bei dem Dämpfen tritt in Folge der Niederschlagung von Dampf eine Verdünnung und Auswaschung der Natronlauge ein.

Vorrichtung zu gleichzeitiger Behandlung vieler Garnstränge beim Mercerisiren baumwollener Garne. Nach Acroyd (D. R. P. Nr. 108 653) wird durch die Maschine ein gleichzeitiges Bearbeiten von Garnsträngen in Partieen, z. B. beim Mercerisiren, dadurch ermöglicht, dass die in bekannter Weise über die verstellbaren Garnträger gelegten Stränge von in einem gemeinschaftlichen Rahmen gelagerten Walzen derart bearbeitet werden, dass durch die selbstthätige Bewegung des Rahmens eine gleichmässige Auspressung der Flüssigkeit aus den Strängen erzielt wird.

Spannen von Strähngarn beim Mercerisiren, Färben, Bleichen u. s. w. Nach W. Herschmann (D. R. P. Nr. 110 508) sind zwischen zwei auf einer senkrechten Welle *b* (Fig. 70) angeordneten

Scheiben *a* sternförmige Rahmen *ecf* aufgehängt, deren äusserer, senkrechter Arm *f* längs der radialen, mit dem inneren senkrechten Arme *e* fest verbundenen, zu Schraubenspindeln ausgebildeten Stäbe *c* in radialer Richtung frei verschiebbar ist und daher beim Umlauf des Garnträgers in der Flotte in Folge der Fliehkraft das Garn spannt.

Fig. 70.



Maschine zum Imprägniren, Färben oder Mercerisiren von Strähngarn nach Th. E. Schiefner (D. R. P. Nr. 108 107) besitzt einen senkbaren Trog mit abhebbarem Deckel und ein umlegbares Stützlager für den einen Zapfen der Garnträgerachse, um die Strähne leicht aufbringen zu können.

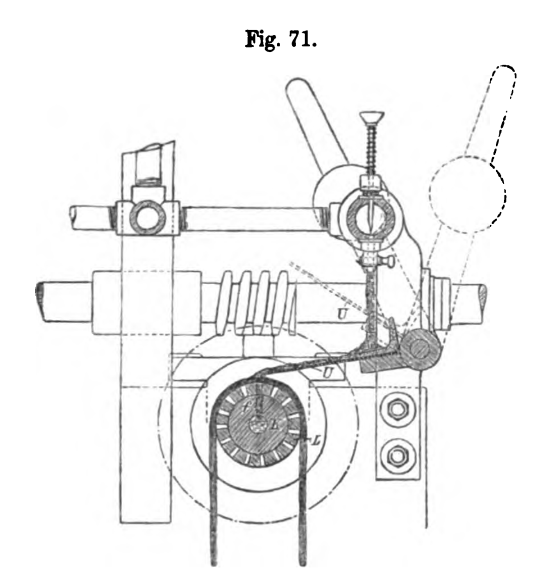
Maschine zum Mercerisiren von Strähngarn. Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 109 431 wird zwecks Erzielung einer starken Schlagwirkung zwischen Garn und Flüssigkeit und einer sich hieraus ergebenden vollkommenen Durchlaugung und Auswaschung des Garnes dieses auf einen zweiarmigen, auf einer wagrechten, zum Bottich parallelen Achse befindlichen Haspel aufgebracht, dessen beide Arme sich diametral gegenüber stehen und an ihren Enden Garnträger besitzen, welche sich bei Umlauf des Haspels um sich selbst drehen.

Mercerisiren thierischer Fasern. Während nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 113 205) Wolle und Seide im Allgemeinen von Aetzalkalilaugen stark angegriffen werden, erhöhen diese Laugen deren Festigkeit noch beträchtlich, wenn man Lauge von hoher Concentration (über 36° Bé.) verwendet oder der Lauge Glycerin zusetzt, wobei in letzterem Falle bei jeder Concentration die zerstörende Wirkung vermindert wird. Man setzt oder tränkt mit der Lauge, z. B. Natronlauge von 38° Bé. nicht länger als 5 bis 10 Minuten und spült ohne Verzug mit angesäuertem und dann mit reinem Wasser nach. Bei längerer Einwirkungsdauer nimmt die Festigkeit der Faser allmählich wieder ab. Bei Anwendung von Glycerin tränkt man z. B. in einer Mischung von gleichen Gewichtstheilen Glycerin und Natronlauge von 38° Bé. 10 Minuten, wobei die Festigkeit um etwa 50 Proc. steigt. Die mercerisirte Wolle färbt sich viel tiefer als nicht mercerisirte. Auf Seide wirken die Laugen langsamer als auf Wolle ein.

Vorrichtung zum Mercerisiren, Färben, Waschen u. s. w. von Strähngarn in gespanntem Zustande. Nach H. David (D. R. P. Nr. 107 378) bewirken zwei über einander angeordnete, die Strähne unter Spannung in Umdrehung versetzende Garnträgerwalzen das Färben u. s. w. Die obere Walze besteht dabei aus einem inneren, feststehenden, hohlen mit einem Vacuum in Verbindung stehenden, in der Scheitellinie mit einem Längsschlitz *f* (Fig. 71 S. 460) versehenen Bolzen *K* und einem um denselben sich drehenden, durch-

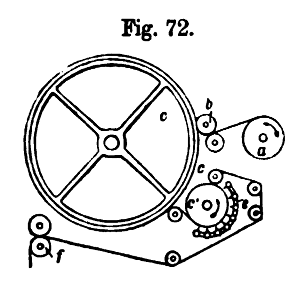
lochten Mantel *L*, auf welchem im Scheitel durch ein der Länge der oberen Walze entsprechendes Leitblech *U* die betreffende Flüssigkeit dem Arbeitsgut zugeführt wird. Das Leitblech ist drehbar angeordnet, um es abheben zu können, wenn die Garne aufgelegt oder abgenommen werden.

Fig. 71.



Erzeugung von Seideglanz auf vegetabilischen Geweben. Nach J. Ashton (D. R. P. Nr. 111 370) wird das mit Natronlauge getränkte oder gemäss Pat. 103 041 bedruckte Gewebe unter Spannung unverzüglich über einen oder mehrere dicht zusammenliegende sich drehende Cylinder, welche zweckmässig eine rauhe Oberfläche haben, hinweggeführt, in der Weise, wie es bei Continuirtrockenmaschinen üblich ist, und noch während seines Aufenthalts auf einem Cylinder gewaschen. Einer der Cylinder muss einen sehr grossen Umfang, etwa 15 m, haben, da die Wirkung der Natronlauge während des Verreibens auf dem Umfange einige Zeit, $1^1/_2$ bis 2 Minuten, verlangt. Das von einer Walze *a* (Fig. 72) mit Bremsvorrichtung ablaufende Gewebe passirt ein Paar Foulardirwalzen *b*, von denen die untere in Natronlauge läuft, und welche möglichst dicht an den grossen Cylinder oder das grosse Rad *c* sich anlegen, und wird durch ein Paar Zugwalzen *f* unter Einschaltung von Leitwalzen über das Rad *c* und den Waschcylinder c^1 gezogen, gegen welchen aus Spritzröhren *e* heisses oder kaltes Wasser spritzt, welches die Natronlauge auf dem Gewebe verdünnt und dadurch ihre fernere Wirkung und die innere Spannung der Faser aufhebt.

Fig. 72.



Bei dem Apparat zum Mercerisiren von Strähngarn unter Spannung von L. Schreiner (D. R. P. Nr. 112 076) sind die beiden Garnwalzen *a b* (Fig. 73) mit den zum Ausgleich der Spannungs- und Druckunterschiede in den inneren und äusseren Garnschichten dienenden Druckwalzen *c d* in einem gelenkigen Rahmen *e f g h* angeordnet.

Jede Zugbewegung der Garnwalzen ruft eine entsprechende Bewegung der Druckwalzen gegen das Garn hervor. Die Garn- und Druckwalzen können auch während ihrer seitlichen Bewegungen durch Zwischenräder oder dgl. stets mit genau übereinstimmender Umfangsgeschwindigkeit in Umlauf gesetzt werden, zum Zwecke, Fadenbrüche durch die Reibung der Druckwalzen auf dem Garn zu vermeiden.

Fig. 73.

Vorrichtung zum Mercerisiren u. dgl. von Garn in Strähnform. Nach L. Schreiner (D. R. P. Nr. 113 343) erfolgt die auf einander folgende Behandlung des Garns mit den verschiedenen Flüssigkeiten in den erforderlichen Zeiträumen durch selbstthätige Speisung und Entleerung des Behandlungsgefässes mittels von derselben Welle aus gesteuerter Zu- und Abflussventile o. dgl. für die verschiedenen Flüssigkeiten.

Träger zur Behandlung von Garnsträhnen mit Flüssigkeiten, insbesondere zur Behandlung von Baumwollgarn in gespanntem Zustande mit Alkalien von J. Schneider (D. R. P. Nr. 106 590) besteht aus Spulenpaaren, welche zwecks leichter Zugänglichkeit für das parallele Aufbringen und die Vertheilung der Garne radial und lose drehbar auf zwei Armkreuzen angeordnet sind, von denen das eine durch eine neutrale Schraube in einer gabelartigen Erweiterung der Mittelstütze dem andern Armkreuz gegenüber verstellbar ist.

Dämpfen mercerisirter Garne und Gewebe. Nach Fischer-Rosenfelder (D. R. P. Nr. 113 928) wird das gut ausgekochte oder genetzte Material so auf eine Maschine gebracht, dass sich die einzelnen Fäden in gleichmässig leichter Spannung befinden. In diesem Zustande wird das Material ohne irgend welche weitere Streckung nach Lowe mit Natronlauge behandelt und nach erfolgter Umwandlung der Faser neutralisirt, gewaschen und getrocknet. Dieses trockene mercerisirte Material wird nun in absolut neutralem Zustande und völlig ungespannt lose auf Stöcken hängend in einem Kessel unter Druck von 1 bis $1^1/_2$ Atm. etwa $^3/_4$ Stunden lang gedämpft. Das fertig gedämpfte Material weist einen dauernd fixirten, erheblich erhöhten Glanz auf.

Erhöhung des Glanzes gefärbter mercerisirter Baumwollgewebe. Nach C. Gödtler (D.R.P. Nr. 110 029) wird nach dem Mercerisiren und Färben zur Erhöhung des Glanzes der Faser eine Lösung von Harzen, Bernsteinlack oder Wachs in Terpentinöl aufgetragen. Das Verfahren ist besonders vortheilhaft für Velvets, Plüsche, Cord, Moleskin und gerauhte Biberstoffe zu verwenden.

Vorrichtung zum Mercerisiren von Garn in Form von Strähnen. Nach P. S. Marshall (D. R. P. Nr. 110 509) sind

die Strähngarne durch Verbindungsgelenke zu einer Kette vereinigt, welche von zwei in den Bädern rotirenden Sternrädern beständig fortbewegt und zwischen den beiden Bädern durch Quetschwalzen hindurchgeführt wird. Die gemeinsam angetriebenen Sternräder sind zu einander so angeordnet und gestaltet, dass beim Freigeben eines der Verbindungsgelenke der Kette von dem ersten Sternrad der in Bezug auf die Bewegungsrichtung der Kette auf dieses Gelenk folgende Strähne gestreckt wird.

Verfahren zur Erzeugung erhöhten Glanzes auf mercerisirten Textilstoffen. Nach H. Gassner (D. R. P. Nr. 113 929) werden die bereits unter Spannung mercerisirten Textilstoffe nach dem Auswaschen in ungespanntem Zustande nochmals nass gespannt und in diesem gespannten Zustande getrocknet, was zur weiteren Erhöhung des Glanzes wiederholt werden kann. Die Waaren können auch vorher gekocht oder gebleicht, gefärbt oder bedruckt werden und bei allen diesen Operationen in gespanntem Zustande erhalten werden.

Verfahren zum Mercerisiren von Geweben ohne Spannen mittels eines die Mercerisirlauge übertragenden Drucktuches. Nach Société anonyme de blanchiment, teinture, impression et apprêt (D. R. P. Nr. 114 192) wird das Gewebe gleichzeitig mit einem anderen mit der Mercerisirlauge getränkten, gegen diese unempfindlichen Drucktuche aus Wolle oder mit einem bereits mercerisirten Baumwollgewebe aufgewickelt, so dass die Mercerisirlauge auf das zu behandelnde Gewebe übertragen wird, während es in allen Theilen mit dem Drucktuch in Berührung gehalten wird, indem beide mit einander zwischen Walzen hindurchgehen.

Patentirte Apparate für Bleichereien und Färbereien. Breitbleichmaschine. Nach A. Schmidt (D. R. P. Nr. 110 641) wird die zu bleichende, auf eine durchlochte Hohlwalze aufgewickelte Waare mit durchgepumpter Bleichflüssigkeit behandelt; nach Einrückung eines Wechselgetriebes wirkt die Aufwickeltrommel gleichzeitig als Schleudertrommel, so dass die Flüssigkeit rasch durch die Waare hindurchgetrieben wird.

Waschmaschine von J. Alda (D. R. P. Nr. 115 018). Eine feststehende Wellblechtrommel steht durch eine im Boden derselben befindliche Durchlochung mit einem darunter angeordneten Raum in Verbindung. In diesem werden die durch ein in der Waschtrommel bewegtes Rührwerk ausgewaschenen und zu Boden sinkenden Schmutztheilchen abgelagert, so dass sie mit der Wäsche nicht mehr in Berührung kommen können.

Verfahren zum Bleichen und Waschen von Geweben in Stücke. Nach H. Hadfield (D. R. P. Nr. 107 093) wird das im Bäuchkessel in bekannter Weise vorbehandelte Gewebe nach dem Waschen in einer oder mehreren zweckmässig mehrtheiligen, mit vielen Führungswalzen versehenen Kufen durch eine die Chlorkalklösung enthaltende Kufe geleitet und wird alsdann in einer geschlossenen Kammer der Ein-

wirkung von Wasserdampf und verdampfter Essigsäure und in einer weiteren Kufe der Einwirkung von Dampf allein unterworfen und schliesslich durch Waschkufen oder schwache Sauerbäder hindurchgeführt. Vor dem Dämpfen kann das Gewebe mit Essigsäure durchtränkt werden, welche dann in der Dampfkammer verdampft.

Spülvorrichtung für aufgehaspelte Garne nach H. Krissmanek (D. R. P. Nr. 108766).

Färbevorrichtung mit durch ein Flügelrad angehobener kreisender Flotte. Um nach Th. J. Godt (D. R. P. Nr. 106594) eine möglichst gleichmässige Färbung zu erreichen, ist in der Mitte des Materialbehälters *A* (Fig. 74) ein Filter *E* mit durchlochten Wandungen angeordnet, durch welches ein Theil der von dem Flügelrad gehobenen Flotte beständig hindurchgesaugt wird, so dass eine Abscheidung der über dem Filter kreisenden Unreinigkeiten, aber auch ein lebhaftes Nachfliessen der Flotte zum Flügelrad bewirkt wird. Das Filter kann der Höhe nach in mehrere Theile getheilt werden, um es höher oder niedriger zu machen.

Vorrichtung zum Färben, Bleichen u. s. w. von Textilwaaren. Um nach B. Thies (D. R. P. Nr. 107113) eine möglichst gleichmässige Behandlung der Waare zu ermöglichen, werden auf die in einem geschlossenen Kessel gepackte Waare gleichzeitig zwei Flottenströme zur Wirkung gebracht, und zwar ein in senkrechter Richtung sich bewegender umkehrbarer und ein in seiner Bewegungsrichtung sich

Fig. 74.

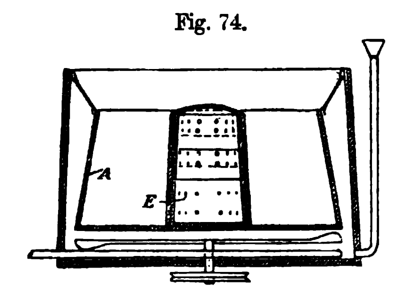
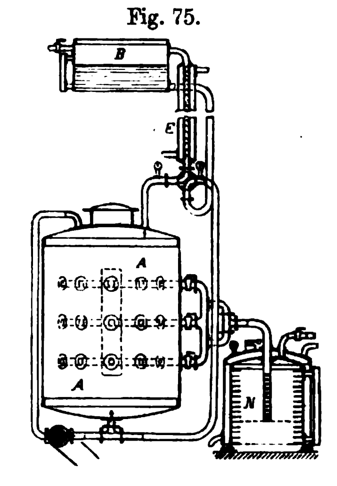


Fig. 75.

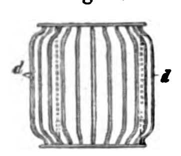


selbstthätig ändernder wagrechter Flottenstrom. Beim Packen der Waare wird dabei ein mittlerer Hohlraum geschaffen, um die Waare verschiebbar zu machen. Zur Ausführung des Verfahrens dient eine Vorrichtung, bei welcher der Waarenbehälter *A* (Fig. 75) zur Erzielung des senkrechten Flottenlaufs und zur Aufnahme der überschüssigen Flotte mit einem hoch gelegenen Flottenkessel *B* und Erhitzer *E* und zwecks Erzielung des wagrechten Flottenlaufs mit einem unter Druck stehenden Flottenheizkessel *N* verbunden ist.

Die mit kreisender Flotte arbeitende Färbe- und Imprägnirmaschine von A. Köhne (D.R.P. Nr. 109 861) besitzt einen Waarenbehälter, der durch Siebböden in mehrere, über einander liegende Räume getheilt ist. Ein Theil davon dient zur Aufnahme des zu behandelnden Gutes, während die zwischen diesen verbleibenden Räume von dem Flottenbehälter aus beständig mit frischer Flotte gespeist werden, so dass die durch den Durchgang durch das Färbegut erschöpfte Flotte immer wieder verstärkt wird und ein gleichmässiges Färben u. s. w. des Gutes stattfindet.

Materialbehälter für Vorrichtungen zum Behandeln von Fasergut, Garnen oder Geweben mit kreisenden Flotten oder Gasen. Nach R. Weiss (D. R. P. Nr. 111 644) sind die Seitenwandungen des das Fasergut aufnehmenden Korbes durch nach aussen ausgebauchte Federn *d* (Fig. 76) gebildet, deren grösster Durchmesser grösser als der des Kessels ist, welcher den Korb aufnehmen soll, so dass beim Einsetzen der Körbe in den Kessel deren Seitenwände durch die Kesselwand nach innen gedrückt werden. Dadurch wird das in der Nähe der Kesselwand befindliche Fasergut dichter zusammengepresst, was bewirkt, dass das Kreisen der Flotte möglichst regelmässig erfolgt.

Fig. 76.



Vorrichtung zum Bleichen und Färben mit fahrbaren Materialbehältern von H. Honegger (D. R. P. Nr. 109 759).

Vorrichtung zum Imprägniren, Bleichen, Färben, Waschen, Spülen, Schleudern und Trocknen von Textilstoffen. Nach H. Schirp (D. R. P. Nr. 106 598) ist ein auf Rädern fahrbarer Kessel mit einem nach Art einer Schleudertrommel ausgebildeten Waarenbehälter versehen und auf eine drehbare Achse so aufgesetzt, dass nach Bedarf Flotte, Wasser oder Dampf durch den Waarenbehälter geleitet werden.

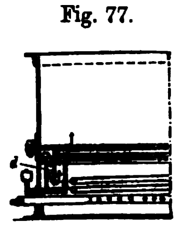
Das **Verfahren zum Bleichen und Färben** von H. Honegger (D. R. P. Nr. 112 391) bezieht sich auf das Bleichen und Färben von Streckbändern, Garnen, Tüll, Gaze und anderen für Flüssigkeit und Luft leicht durchlässigen Stoffen in der Form von Ballen oder Wickeln. Die Waaren werden in einem und denselben Behälter nach einander gekocht, gechlort, gesäuert, gebeizt, gefärbt, getrocknet und jedesmal nachgewaschen und ausgesaugt und nöthigenfalls von einem Luftstrom durchzogen und dadurch für die nächste Behandlungsflüssigkeit ausserordentlich aufnahmefähig gemacht.

Vorrichtung zum Auspressen von mit Flotten behandeltem Fasergut nach R. Bodmer (D. R. P. Nr. 108 650 u. 112 554). — Ausrückvorrichtung von **Walzenwalken** nach M. Kemmerich (D. R. P. Nr. 110 487).

Färbeapparat ohne Steigrohr zum Färben mit kochender Flotte. Nach A. Urban (D. R. P. Nr. 108 109 u. 114 930) durchläuft die Flotte, bevor sie zu dem auf dem gelochten Boden aufgeschichteten Färbegut gelangt, einen Wasserverschluss *d* (Fig. 77).

Behandlung von aufgewickelten Geweben mit in Richtung der Achse des Wickels durch denselben geführten Flüssigkeiten u. dgl. Nach W. Mather (D. R. P. Nr. 114 664) ist zur Erreichung eines möglichst gleichmässigen Productes die den Wickel tragende Achse wagrecht in einem allseitig geschlossenen Kessel drehbar gelagert. Durch achsiale Verschiebung wird ermöglicht, den Wickel mit einer Stirnfläche gegen die gelochte, den Abschluss einer zur Zuleitung bez. Ableitung der Flotte u. s. w. bestimmten Kammer bildende Wandung des Kessels zu pressen und so den Wickel in den Kreislauf der Flotte einzuschalten.

Fig. 77.



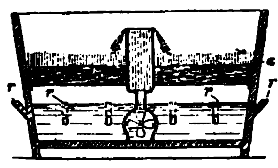
Der Kessel kann auch mit zwei Kammern für zwei Wickel ausgestattet sein, so dass jeder Wickel unabhängig von einem andern gedreht und verschoben werden kann.

Materialträger für Vorrichtungen zum Beizen, Färben, Imprägniren, Waschen, Spülen u. dgl. von Gespinnsten, Geweben u. s. w. mit durch das Material bewegter Flotte. Nach R. Bernheim (D. R. P. Nr. 114 665) dient ein drehbar gelagerter Cylinder, dessen Mantel zwecks gleichzeitiger Verkleinerung des Flottenraumes und gleichmässiger Behandlung des Materials aus an der Aussenseite gelochten, einerseits geschlossenen, andererseits durch den Cylinderzapfen mit einer Pumpe, einem Luft- oder Flüssigkeitsbehälter in Verbindung stehenden Rohren gebildet ist, als Materialträger.

Continuirlich wirkender Färbebottich mit mehreren Färbezellen. Nach A. Schmidt (D. R. P. Nr. 114 668) wird in den luftverdünnten Raum des Färbebottichs nach Pat. 102 986 die atmosphärische Luft nicht durch eine leere Zelle und das gemeinsame Flottensteigrohr, sondern durch mehrere in einer Horizontalebene liegende, in die Bottichwand *a* (Fig. 78) schräg nach oben eingesetzte Rohrstutzen *r* geleitet, so dass alle Zellen mit Arbeitsgut gefüllt werden können.



Fig. 78.



Vorrichtung zum Waschen, Bleichen, Beizen, Färben u. s. w. mit durch den Materialbehälter kreisender Flotte. Um nach O. Benter (D. R. P. Nr. 108 138) bei der Vorrichtung zum Waschen u. s. w. mit durch den Materialbehälter kreisender Flotte das Sinken des Flottenspiegels unterhalb des Arbeitsgutes zu verhindern, ist im Materialbehälter ein mit der Flottenleitung in Verbindung stehendes Standrohr angeordnet, durch welches die Ab- und Zuleitung der Flotte erfolgt.

Färben von Geweben auf dem Jigger (Breitfärbemaschine mit Geweberücklauf). Nach Laag & Cp. (D. R. P. Nr. 106 342) wird zwecks Erzielung einer möglichst gleichmässigen Ausfärbung des Ge-

webes unter Anwendung zwangläufig getriebener Wickelwalzen die Flotte in einer der Gewebebahn entsprechenden Menge und einer der beabsichtigten Färbung entsprechenden Stärke in einem Bottich fertig angesetzt und erst dann aus diesem in den Jiggerbottich ohne Unterbrechung vollständig eingeführt, während das Gewebe seine Umlaufsbewegung mit wachsender Geschwindigkeit ausführt. Das Zuführen der Flotte erfolgt durch Spritzrohre, welche die Flotte gegen das Gewebe leiten.

Färben, Waschen, Bleichen u. s. w. von Garnen in aufgewickeltem Zustande. Um nach W. Simon (D. R. P. Nr. 106 600) den Kreislauf der Flotte zu wechseln, ist der Materialträger derart eingerichtet, dass der auf zwei mit der Flottenzuleitung und Ableitung in Verbindung stehenden Hohlzapfen gelagerte Flottenkessel in zwei Kammern getheilt ist, welche so mit den Hohlzapfen in Verbindung stehen, dass die Flotte das Färbegut gleichzeitig in der einen Kammer von aussen nach innen, in der andern dagegen von innen nach aussen durchdringt und durch Drehen des Flottenbehälters um die Hohlzapfen die Umschaltung der Kammern erfolgt.

Färbevorrichtung für Garne in Spulenform u. dgl. Nach B. Thies (D. R. P. Nr. 106 589) ist die durch Pat. 92 659 bekannte Färbevorrichtung derart geändert, dass der stehende Flottenkessel in einen liegenden, mit Schlammstützen und -sammler versehenen umgebildet ist. Ferner ist ein Filtrationskessel zwischen Druckkessel, Vacuumkessel und Schlammsammler so eingeschaltet, dass unter Benutzung des für den Flottenumlauf nöthigen Differenzdruckes zwischen Druck- und Vacuumkessel die Geschwindigkeit bez. Stärke der Filtration entsprechend der jeweiligen Concentration der Flotte und Beschaffenheit der Niederschläge geregelt werden kann.

Der Copträger für Vorrichtungen zum Imprägniren u. s. w. von Cops mit von aussen nach innen durch den Garnträger bewegter Flotte besteht nach M. Koehn (D. R. P. Nr. 106 597) aus einer durchlässigen Hülse *b* (Fig. 79) und einer durchlochten Aufsteckspindel *a*. Zum Zweck der Abdichtung der Cophülse gegenüber dem Flottenbehälter wird die das Gespinnst nach oben und unten überragende, oben geschlossene Cophülse *b* mittels einer an der zur Ableitung nach unten offenen Aufsteckspindel *a* sitzenden Führung auf eine Dichtungsscheibe *c* geleitet und so durch das Eigengewicht des Cops und den Druck der Flüssigkeit die Trennung zwischen Flotten-Zufuhr und Ablaufseite herbeigeführt.

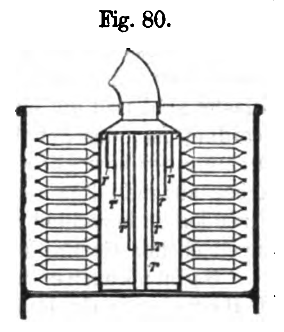
Fig. 79.

Behandeln von Cops mit Flotten u. s. w. Nach A. Marr (D. R. P. Nr. 108 108) besteht der Materialträger zum Behandeln von Cops mit Flotten u. dgl., welcher in den das Bad enthaltenden Bottich eingesetzt wird, aus einzelnen Abtheilungen, deren jede durch ein ge-

eignetes Verschlussorgan beim Kreislauf der Flotte durch das Material vom Betriebe ausgeschaltet werden kann.

Materialträger mit Flottenvertheiler für Vorrichtungen zum Färben u. s. w. von Bobinen, Ketten, Geweben u. dgl. Nach F. Deissler (D. R. P. Nr. 110 299) erfolgt die Zuführung der Flotte in das Innere des cylindrischen Materialträgers für Vorrichtungen zum Färben u. s. w. von Bobinen, Ketten u. dgl. durch eingebaute, sich einander concentrisch umgebende, von innen nach aussen kürzer werdende Rohre *r* (Fig. 80), um die Flotte auf der ganzen Länge des Materialträgers gleichmässig zuzuführen und abzusaugen.

Fig. 80.

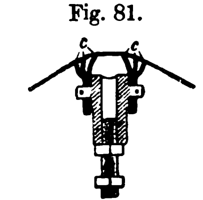


Maschine zum Färben, Bleichen oder dgl. von Strähngarn. Nach B. Meynen (D. R. P. Nr. 110 758) werden die die Garnsträhne tragenden Garnträger nach einander von kreisförmig sich bewegenden Gabeln erfasst, aus den Lagerkerben der Bottichkanten herausgehoben und Greifern zugeführt, welche bei ihrer kreisenden Bewegung unter Mitwirkung daran befestigter Arme die aufgenommenen Träger derart wenden, dass die Garnsträhne umgezogen werden und die Träger nach vollendeter Bewegung der Greifer in die Lagerkerben zurückfallen. Zur Erzielung einer sicheren Auflage der zu wendenden Träger sind auf den Greifern durch Gewichte belastete Druckhebel vorgesehen.

Erzielung langer Farbenrapporte auf Garnen durch Färbung. Nach O. Hoffmann (D. R. P. Nr. 108 013) werden lange Farbenrapporte auf Garnen dadurch erzielt, dass die Garne in Form eines Stranges in der Länge des Rapports geschert, die mit gleicher Farbe zu versehenden Theile des Garnstranges parallel neben einander gelegt und hierauf ausgefärbt werden.

Garnhaspel zum Aufspannen von Garnsträhnen und zum Behandeln derselben mit Flotten. Nach H. Krissmanek (D. R. P. Nr. 108 881) besitzt der Garnhaspel Auflagleisten, welche aus je einer Anzahl von mit ihren äusseren Rändern aus einander gebogenen Schienen *c* (Fig. 81) bestehen (wie der Fühler eines Maikäfers), die zwischen sich von den Garnsträhnen überspannte Hohlräume bilden, um ein allseitiges und gründliches Durchtränken der Garnsträhne mit der Flüssigkeit zu ermöglichen.

Fig. 81.



Antriebvorrichtung für die Garnwalzen von Garnsträhnfärbemaschinen. Nach P. Villette (D. R. P. Nr. 108 110) erhalten die die Strähne tragenden Walzen die für das Umziehen der Garne erforderliche Drehbewegung durch Vermittelung von Kuppelungen, deren jede durch eine auswechselbare Curvenscheibe

selbstthätig gelöst und geschlossen wird und so die Umdrehungsdauer für die zu ihr gehörige Garnträgerwalze bestimmt.

Die Vorrichtung für Maschinen zum Imprägniren, Waschen u. s. w. von Strähngarn ohne Ortsverlegung desselben von Römer & Hölken (D. R. P. Nr. 106 593) gestattet ein gegenseitiges, selbstthätiges Nähern der Garnwalzen, sowie eine Streckung des Garnes dadurch, dass die der festliegenden unteren Garnrolle gegenüberliegende zweite Garnrolle von Hebeln getragen wird, die durch Gegengewichte belastet sind und auf einer Achse sitzen, auf der ein Gewichtshebel angeordnet ist, der gehoben und gesenkt wird. Eine ununterbrochene Drehung der beweglichen Garnwalze erfolgt dadurch, dass das auf ihrer Achse sitzende Zahnrad in stetem Eingriff mit einem auf der Achse sitzenden Rade verbleibt, das seinerseits mit dem Rade der fest gelagerten, angetriebenen Garnrolle in Eingriff steht.

Spinnkanne für Bleicherei- und Färbereizwecke von H. Honegger (D. R. P. Nr. 114 666) gestattet die Behandlung des in ihr aufgeschichteten Faserbandes mit kreisender Flotte u. s. w. ohne Umpackung.

Spulmaschine zum gleichzeitigen Spulen und Schlichten oder Färben von Garn. Nach R. Brandts (D. R. P. Nr. 113 399) wird jeder Faden für sich während des Aufspulens nach Durchlaufen von Schlicht- oder Farbetrögen der Einwirkung von nachgiebigen Druckwalzen unterworfen, welche für jeden einzelnen Faden in grösserer Anzahl hinter einander liegen, so dass der erforderliche Druck zum Vertheilen und Auspressen der Flotte bei Berücksichtigung von Knoten und Fadenvorsprüngen, ohne dass der Faden reisst, sicher erzielt werden kann.

Färbebottich mit innerer aus- und einrückbarer Schleudertrommel von O. Gruhne (D. R. P. Nr. 108 225) besitzt eine innere, die zu färbende Waare aufnehmende Schleudertrommel, welche mittels einer Stellvorrichtung während des in bekannter Weise stattfindenden Durchtreibens der Farbstoffe durch die Waare ausgerückt und stillgesetzt, nach erfolgtem Färben aber zum Zwecke des Ausschleuderns und Durchlüftens der Waare in schnelle Umdrehung versetzt werden kann.

Schlichten, Bürsten und Trocknen von Strähngarn in einem Arbeitsgang. Nach Gebr. Sucker (D. R. P. Nr. 113 400) wird jeder Strahn, nachdem er an dem einen Ende der Maschine auf zwei benachbarte, gabelförmige Haspel einer endlosen, sich schrittweise bewegenden Gelenkkette gelegt ist, unter Wagrechtstellung der Haspel in den Schlichttrog geführt, wo er nach erfolgter Senkrechtstellung der Haspel durch zwei Umzugwalzen umgezogen wird. Hierauf wird er unter Wagrechtstellung der Haspel zwischen zwei Quetschwalzen hindurchbewegt, dann unter Senkrechtstellung der Haspel durch zwei Walzen umgezogen und von Bürsten bearbeitet, schliesslich in wechselnder Richtung, unter Aenderung seiner Auflage auf den Haspeln bei jedem Richtungs-

wechsel, durch die Trockenkammern hindurchgeleitet und wieder nach dem Auflegeende der Maschine zurückbewegt.

Die Trockenvorrichtung für auf dem Haspel gewaschene sowie mit Flotten behandelte Garne von H. Krissmanek (D. R. P. Nr. 108432) besteht aus in den Trockenraum hineinragenden, einseitig geschlossenen Heizrohren, welche von Vertheilern abführende Zuleitungsrohre für überhitzten Dampf aufnehmen, an den ausserhalb des Trockenraumes liegenden Enden in Sammler für den Abgangsdampf münden und derart gruppirt sind, dass sie beim Einführen der Haspel in die Trockenkammer mittels eines sie tragenden Wagens zwischen die Längsschienen der Haspel treten.

Platten, Walzen zum Sengen u. dgl. sind nach J. Leontieff (D. R. P. Nr. 110759) mit derart gestalteten Erhöhungen versehen, dass die darüber geführte Waare den Glühkörper nur an einzelnen Stellen berührt. In den von der Waare nicht berührten Theilen der Glühfläche sind Luftkanäle vorgesehen, um eine bessere Ausnutzung der strahlenden Wärme, leichtere Zuführung von Luft und dadurch vollkommene Verbrennung der Härchen zu erzielen. — Trocknen geweifter Garne nach E. Ronchi (D. R. P. Nr. 106591).

Verfahren zum gleichzeitigen Färben und Steifen von Textilmaterialien. Nach J. W. Fries (D. R. P. Nr. 109390) werden die Textilmaterialien mit einer dickflüssigen Farbappretur getränkt, welche durch Vermischen einer in bekannter Weise hergestellten Lösung von Stärke in Natronlauge mit Essigsäure, basischen Farbstoffen und Salzen, welche diese Farbstoffe niederschlagen, nämlich essigsaurem Kalk, essigsaurem Eisen oder Chlorcalcium, hergestellt ist. Von basischen Farbstoffen kann man z. B. anwenden: Naphtindon, Methylindon, Indoin, Bengalin, Indolblau, Granatroth, Bismarckbraun, Chrysoïdin, Auramin und Smaragdgrün. Das Verfahren soll sich besonders für helle Mischtöne eignen.

Haspel für Gewebebreitfärbemaschinen u. dgl. Nach F. W. Bündgens (D. R. P. Nr. 114667) sind die den Umfang des Haspels bildenden Stangen in der Mitte ihrer Länge drehbar gelagert, wodurch beim Umlauf des Gewebes eine selbstthätige Zurückführung in die Mittellage beim Verlaufen erreicht werden soll.

Cylinderträger für Maschinen zum Decatiren von Geweben im aufgewickelten Zustand. Nach J. T. Lister (D. R. P. Nr. 114663) kann der Cylinder während des Auf- und Abwickelns des Stoffes wagrecht, zum Einlassen des Dampfes dagegen senkrecht gestellt werden. Letzteres wird dadurch ermöglicht, dass der Träger aus einem den Cylinder an seinen beiden Zapfen fassenden Bügel gebildet wird, der mit einer auf einer wagrechten Achse drehbar sitzenden Büchse ausgestattet ist.

Spann- und Trockenmaschine für Gewebe mit einem zweiten in den Kettenlauf eingeschalteten schrägen Feld zum Nachspannen bez. Entspannen der Waare von Haubold jr. (D. R. P. Nr. 105257).

Bei der Gewebestreckmaschine, bei welcher das Gewebe über oder unter kegelförmigen Walzenpaaren geführt wird, sind nach A. Ashworth (D. R. P. Nr. 109 285) die federnden, äusseren Lager der Streckwalzen mit Bremshebeln verbunden, welche bei einer Abweichung des Gewebes von der normalen Bahn ein Bremsen der Streckwalzen an der Seite herbeiführen, nach welcher das Gewebe verläuft, so dass den Gegenwalzen ermöglicht wird, das Gewebe in die richtige Lage zurückzuführen.

Gewebeführung für Spann- und Trockenmaschinen. Nach E. Tobler (D. R. P. Nr. 113 342) sind auswechselbare, drehbar gelagerte, mit Nadelleisten oder Kluppen versehene Halter in zwei Reihen gegen einander einstellbar auf der Umfläche einer Trommel im Trockengehäuse angebracht und erhalten bei Drehung der Trommel an feststehenden, gegen einander einstellbaren Schienen zwangläufig die zum Strecken des Gewebes erforderliche Führung.

Stärkemaschine. Nach A. D. Fenwich (D. R. P. Nr. 114 869) besitzt diese Maschine zum Stärken von Wäsche eine Reihe einstellbarer, die Stärke enthaltender Rohre, die dem die Wäsche aufnehmenden Tisch genähert und von demselben entfernt werden können, um Stärke an geeigneten Stellen der Wäsche abzulagern und die Kolben innerhalb der Rohre abwärts zu pressen.

Decatircylinder von A. Sarfert (D. R. P. Nr. 108 288). — Vorrichtung zum Trocknen wandernder Gewebebahnen von H. Fairbanks (D. R. P. Nr. 114 754). — Gewebe-, Spann- und Trockenmaschine von F. Deissler (D. R. P. Nr. 114 661) und A. Whitley (D. R. P. Nr. 111 794).

Vorrichtung zum Legen von Geweben nach J. B. Barton (D. R. P. Nr. 112 075). — Vorrichtung zum Falten von Geweben von B. Schwabe (D. R. P. Nr. 110 936) und A. Dauvergne (D. R. P. Nr. 111 842). — Stoffdrücker für Stoffbänder von B. Fuchs (D. R. P. Nr. 111 843).

Muldenpresse von P. Weber (D. R. P. Nr. 108 111) und Schmidt (D. R. P. Nr. 113 428). — Druckwalzenlagerung von A. Jaehn (D. R. P. Nr. 109 757 u. 109 758).

Scheuervorrichtung für Gewebe von Andriessen-Weyermanns & Cp. (D. R. P. Nr. 106 669 u. 107 381) und P. Spindler (D. R. P. Nr. 113 346).

Vorrichtung zum gleichzeitigen Bedrucken von Geweben, Papier u. dgl. mit zwei oder mehr Farben mittels einer Schablone. Nach Sharp & Sons (D. R. P. Nr. 113 344) werden Gewebe u. dgl. mit zwei oder mehr Farben durch eine Schablone in der Weise bedruckt, dass letztere theils mit Aussparungen und theils auf der Unterseite mit Vertiefungen versehen ist. Beide werden zunächst mit Farbe gefüllt, sodann wird von der Unterseite die überschüssige Farbe durch einen Schaber abgenommen, aus den Aussparungen der Schablone die Farbe durch die Walzen, über welche die Schablone läuft, sowie durch eine

Filzwalze entfernt. Hierauf werden die Aussparungen der Schablone von der Oberseite her mit einer zweiten Farbe gefüllt, welche zugleich mit der in den Vertiefungen der Unterseite zurückgebliebenen Farbe auf das zu bedruckende Material gelangt.

Röhrentrockenmaschine für Gewebe. Nach A. Pitsch (D. R. P. Nr. 112 136) ist durch eine zwischen die Gewebelagen eingebaute Scheidewand die Röhrentrockenmaschine in zwei Theile getheilt, von denen der dem Waarenauslauf dienende Theil durch seitliche, nicht bis an die Gewebebahnen reichende Abdeckungen zu einem geschlossenen, nur als Trockenkammer wirkenden Raum vervollständigt ist. Aus diesem wird die trockene Luft abgesaugt und zwischen die Gewebelagen des zweiten, dem Waareneinlauf dienenden offenen Theils geführt, aus dem sie entweicht. Für die auslaufenden Bahnen wird dadurch ein ruhigerer Luftraum geschaffen als für die einlaufenden, und die Temperatur der auf die ersteren wirkenden Luft kann sicher geregelt werden.

Patentirte Färbe- und Druckverfahren. Herstellung einer Indigohydrosulfitküpe. Nach J. Grossmann (D. R. P. Nr. 112 774) dient zur Reduction von Indigo oder ähnlichen Farbstoffen, z. B. Indophenol, normales schwerlösliches Calciumhydrosulfit oder andere schwerlösliche oder unlösliche Hydrosulfite, eventuell zusammen mit Alkali- oder Ammoniaksalzen. Die schwerlöslichen Hydrosulfite haben vor den löslichen den Vorzug, dass sie viel beständiger sind, auch beim Erwärmen, und dass auch die betreffenden Indigokörper weit haltbarer sind. Man mischt fein gemahlene Indigopaste mit Kalk, erwärmt mit Wasser auf 40 bis 50°, setzt unter Umrühren Calciumhydrosulfit in kleinen Mengen zu und speist mit der so erhaltenen Stammküpe die Färbeküpe.

Verfahren zur Erzeugung echter Druck- und Färbetöne mit Hilfe von Indigo. Das nach dem Hauptpatent 101 190 (J. 1899, 960) mit feinvertheiltem Indigo durchdränkte, gedämpfte, degummirte und geseifte Gewebe wird nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 106 708) zur Erhöhung der erhaltenen grauen Indigo-Druck- und -Färbetöne nochmals längere Zeit (1 bis 2 Stunden) bei hohem Druck (0,7 bis 1 Atm.) gedämpft. Bei Anwendung des Verfahrens des Hauptpatentes auf Seide und Wolle muss ohne Ueberdruck gedämpft werden.

Verfahren zur Herstellung von Indigofärbungen auf vegetabilischer Faser derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 112 942). Gewisse Proteïnkörper, wie Albumin, Caseïn, Pflanzenkleber, Gelatine, Knochenleim, Hautleim, Fischleim oder Seidenleim üben als Zusatz zur Indigoküpe eine kräftig fixirende und zugleich schönende Wirkung aus, indem sie die Verwandtschaft der Faser zum Indigoweiss erhöhen, so dass dunklere Färbungen von viel reinerer und rothstichiger Nüance erzeugt werden können. Man setzt die Stoffe entweder der Küpe zu oder imprägnirt vorher die zu färbende Faser mit denselben, oder imprägnirt zunächst mit einem Stoff wie Gerbstoff oder Tannin, welches

mit den Proteïnstoffen, z. B. Leim, eine unlösliche Verbindung liefert und färbt dann auf der Küpe unter Zusatz des Proteïnstoffes aus.

Verwendung des Indigosalzes im Zeugdruck. Nach Kalle & Cp. (D.R.P. Nr. 108 722) wurde bisher mit Indigosalz präparirtes Gewebe nachträglich mit Natronlauge behandelt. Nach dem neuen Verfahren wird Indigo auf der Faser in der Weise entwickelt, dass man das Indigosalz in eine geeignete Verdickung einrührt, hierauf unter Rühren allmählich u. U. unter Kühlung einen Ueberschuss von Natronlauge zusetzt, und mit der so erhaltenen Druckfarbe das Gewebe bedruckt, trocknet, einige Zeit dämpft und wäscht. Für dunkle Töne wird z. B. in 2,5 k Britishgum-Verdickung zunächst eine Lösung von 0,7 k Indigosalz in 1,3 *l* Wasser und darnach unter Kühlung 5,5 k Natronlauge von 45° Bé. eingetragen. Man druckt, trocknet, dämpft bei möglichstem Luftabschluss etwa 15 Minuten, wäscht, säuert und wäscht wiederum. Setzt man der Druckfarbe vor der Verwendung noch 0,1 k Traubenzucker zu, so kann kürzere Zeit gedämpft werden. Das neue Verfahren hat vor der bisherigen Arbeitsweise den Vorzug, dass das Indigosalz bei besserer Ausnutzung sehr klare und gleichmässige Färbungen gibt und sich im Druck mit anderen Dampffarben gut combiniren lässt.

Nach dem Zusatzpatent Nr. 109 800 wurde gefunden, dass, wenn man beim Dämpfen dafür sorgt, dass bei dieser Operation ein Feuchtwerden der bedruckten Gewebe ausgeschlossen ist, die alsdann mit dem Verfahren erzielten Ergebnisse noch bedeutend besser werden. Der Druck wird schärfer, reiner und bedeutend tiefer. Um dieselbe Nüance nach dem alten Verfahren bei einem mitteltiefen Drucke zu erreichen, ist bereits die etwa sechsfache Menge Indigosalz nothwendig, wie nach der hier beanspruchten Arbeitsweise.

Zur Erzeugung von Thiazinfarbstoffen auf der Faser haben die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 108 945) das Verfahren nach Pat. 103 575 (J. 1899, 962) dahin geändert, dass man die alkalisch wirkenden Salze für sich gesondert auf die Faser bringt, indem man entweder die zu bedruckenden Stoffe zunächst mit diesen Mitteln imprägnirt und dann mit den Oxyindophenolthiosulfosäuren zusammen mit den Chromoxydsalzen überdruckt oder überklotzt oder umgekehrt verfährt. Man klotzt z. B. den Baumwollstoff mit einer 5- bis 10proc. Natriumthiosulfatlösung und trocknet. Das so präparirte Gewebe wird überdruckt mit einer Paste aus 70 Th. (30proc. Paste) des aus p-Amidodimethylanilinthiosulfosäure und $\alpha_1\beta_1$-Naphtochinon-β_2-sulfosäure erhältlichen Zwischenproductes, 769 Th. Stärke-Traganthverdickung, 56 Th. essigsaurem Chrom (20° Bé.) und 105 Th. Wasser. Man dämpft eine Stunde ohne Druck, malzt und seift.

Färben mit Amidooxyanthrachinonsulfosäuren. Nach Angabe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 114 636) sind in neuerer Zeit eine Anzahl sulfirter Anthrachinonderivate als saure Wollfarbstoffe, d. h. zum Färben von ungebeizter Wolle in saurem Bade

empfohlen worden. Von diesen beanspruchten das grösste Interesse die violett- bis blaufärbenden Sulfosäuren gewisser Amidooxyanthrachinone, wie z. B. p-Diamidoanthrarufin- und p-Diamidochrysazinmono- und -disulfosäure (Pat. 96 364, 100 136), Diamidoanthrachrysondisulfosäure, sowie andere ähnliche Verbindungen, wie sie entweder auf synthetischem Wege oder aus Dinitroanthrachinonen (z. B. Pat. 105 567 und 115 002) gewonnen werden können. Es hat sich nun gezeigt, dass diese Farbstoffe beim Färben unter anscheinend gleichen Bedingungen, aber zu verschiedenen Zeiten, an verschiedenen Orten oder auf verschiedenem Wollmaterial manchmal recht abweichende Nüancen, sogar statt blaue ganz rothe Nüancen liefern. Bei den Sulfosäuren der p-Diamidodioxyanthrachinone ist dies in nur geringem Grade der Fall, in um so höherem aber bei den höher hydroxylirten Farbstoffen, wie z. B. bei der Diamidoanthrachrysondisulfosäure. Mit letzterer erhält man unter Umständen schön blaue, manchmal aber ganz rothe Nüancen. Die chemische Untersuchung solcher roth gewordener Färbungen hat nun ergeben, dass auf der Faser grosse Mengen Hexaoxyanthrachinondisulfosäure fixirt sind. Das Rothwerden wird also dadurch hervorgerufen, dass im Laufe des Färbeprocesses die Diamidoanthrachrysondisulfosäure theilweise in Hexaoxyanthrachinondisulfosäure (welche bekanntlich ungebeizte Wolle roth färbt) übergegangen ist. Da nun Diamidoanthrachrysondisulfosäure durch Oxydation in saurer Lösung, z. B. mit Eisenchlorid, äusserst leicht in ihr Chinonimid und dieses durch Ammoniakabspaltung in das Chinon der Hexaoxyanthrachinondisulfosäure (Pat. 105 567 u. 115 002) übergeht, kann man als erwiesen betrachten, dass das Rothwerden der Diamidoanthrachrysonfärbungen lediglich die Folge einer Oxydationswirkung ist, wie solche leicht hervorgerufen werden kann durch Eisen- oder Nitritgehalt des Wassers, durch zufälliges Hineingerathen von Rost in das Färbebad, durch Unreinlichkeit der Wolle. Unsere Annahme wird noch dadurch gestützt, dass das Rothwerden solcher Färbungen dadurch hervorgerufen oder beschleunigt werden kann, dass man dem Färbebade eine Spur eines Oxydationsmittels, wie z. B. Eisenchlorid, hinzufügt. — Aus diesen Beobachtungen hat sich nun ein äusserst einfaches und technisch wichtiges Verfahren ergeben, um das Rothwerden solcher Färbungen zu vermeiden. Es besteht darin, dass man dem Färbebad eine geringe Menge eines Reductionsmittels, wie z. B. schweflige Säure oder eines ihrer Salze, zugibt. Beschickt man z. B. in der Kälte ein Bad mit Diamidoanthrachrysondisulfosäure, etwas Natriumbisulfit und Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, geht mit der ungebeizten Wolle ein und färbt nun in der üblichen Weise bei Kochtemperatur aus, so erhält man rein blaue Färbungen von einer Nüance und Schönheit, wie sie ohne Zusatz eines Reductionsmittels nicht oder nur zufällig zu erhalten sind. So ergaben z. B. zwei mit Wasserleitungswasser ausgeführte genaue Parallelversuche, der eine mit, der andere ohne Bisulfit ausgeführt, im einen Falle rein blaue, im anderen Falle rothviolette Nüancen. — Was hier speciell für die Diamidoanthrachrysondisulfosäure erläutert wurde,

gilt auch für die erwähnten, ähnlichen Farbstoffe. Bei allen diesen beruht ein Rothwerden der Ausfärbungen darauf, dass durch Oxydation die Amidogruppen durch Hydroxyl ersetzt werden. Am wenigsten empfindlich sind, wie schon erwähnt, die Sulfosäuren der p-Dioxydiamidoanthrachinone, also des p-Diamidoanthrarufins und p-Diamidochrysazins.

Verfahren zur Herstellung von zweifarbigen und Creponeffecten auf wollener Stückwaare. Nach L. Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 108 714) wird Wolle in losem Zustande, in Strang-, Bobinen- oder Kammzug-Form stark chlorirt, dann mit normal gewaschener nicht chlorirter Wolle verwebt und das so erhaltene Gewebe mit sauren Farbstoffen oder Diaminfarben gefärbt, wobei sich nur die chlorirte Wolle sehr dunkel anfärbt. Zur Hervorrufung eigenthümlicher welliger creponartiger Effecte wird das wie oben hergestellte Gewebe mit Säuren oder Alkalien behandelt oder auch gleichzeitig gewalkt oder gerauht. Durch Einweben von Baumwoll- oder Seiden-Effectfäden kann man die Mannigfaltigkeit in der Ausführung der Muster steigern.

Verfahren zur Erzeugung schwarzer bis dunkelgrüner Färbungen auf Wolle mit Hilfe von Azofarbstoffen, welche sich von $\beta_1\beta_2$-Diazonaphtolsulfosäure ableiten. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 109 932) ergaben die Azofarbstoffe aus $\beta_1\beta_2$- oder 2.3-Diazonaphtol-6-sulfosäure beim Behandeln ihrer im sauren Bade hergestellten Färbungen auf Wolle mit Bichromaten, z. B. Natriumbichromat, schwarze bis dunkelgrüne Färbungen, welche in allen Eigenschaften von den Ausgangsfarbstoffen verschieden sind. Als zweite Componente können die Azofarbstoffe β-Naphtylamin oder folgende Verbindungen enthalten: Naphtionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure, 1.8-Dioxyonaphtalin, 2.8-Dioxyonaphtalinsulfosäure, 1.7-, 1.8- und 1.5-Amidonaphtol, eine Reihe von Amidonaphtolmono- und disulfosäuren (besonders 2.8- und 1.8-), 1.8-Naphtylendiaminsulfosäuren u. s. w. Beim Chromiren erfolgt ein auffälliger Farbenumschlag, z. B. von roth, orange oder violett in schwarz.

Verfahren zur Erzeugung dunkelblauer Färbungen aus dem Farbstoff des Patents 103 861. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 110 367) wird das nach dem Verfahren des Pat. 103 861 hergestellte „Immedialblau“ von ursprünglich bläulich schwarzer Nüance durch Wasserstoffsuperoxyd in ein lebhaftes Tiefblau umgewandelt, welches als Ersatz für Indigo dienen kann, ja sogar in Bezug auf Waschbarkeit denselben übertrifft. Man färbt das Immedialblau unter Zusatz von Schwefelnatrium und Kochsalz aus und entwickelt das Blau mit Wasserstoffsuperoxyd und etwas Ammoniak.

Verfahren zum Abziehen der Farbe von Textilstoffen, welche mit künstlichen oder natürlichen organischen Farbstoffen gefärbt sind. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 113 938) wirken die hydroschweflige Säure und ihre Salze sehr energisch auf alle Färbungen, selbst die echtesten ein und zerstören die Farbstoffe, ohne die Faser selbst anzugreifen und zu Gelbfärbungen

Anlass zu geben. Man bringt die zu entfärbenden Stoffe in ein genügend starkes, kaltes oder lauwarmes Bad von saurem hydroschwefligsaurem Natron und lässt sie hierin so lange liegen, bis sie hell genug geworden sind, um in der neuen Farbe ausgefärbt werden zu können. Zu diesem Zweck werden 2 bis 4 Stunden in den meisten Fällen vollkommen ausreichen, jedoch kann man in schwierigen Fällen den Stoff auch länger, z. B. über Nacht liegen lassen. Gegen Ende der Operation kann man die Wirkung des Abziehbades durch Erwärmen etwas verstärken. Auch kann man dem Bade sehr gut etwas organische oder anorganische Säure zufügen, ebenso kann man andere Reductionsmittel zusetzen, z. B. Zinnchlorür und Salzsäure. Das Hydrosulfitbad muss gut zugedeckt bleiben, es kann nach weiterem Zusatz der wirksamen Bestandtheile weiter benutzt werden. Nach Beendigung des Abziehens werden die Stoffe gut in kaltem Wasser abgespült und sind nun zum Neufärben fertig.

Herstellung von Anilinschwarz auf Gewebefasern. Nach F. Reisz (D.R.P. Nr. 110 796) wird auf den Gewebefasern zuerst ein Mangansuperoxyd-Anilinschwarz und darauf ein Oxydations- oder Dampf-Anilinschwarz entwickelt. Man behandelt u. a. das mit Mangansuperoxyd oder Manganbister präparirte Material in einer Lösung von Anilinsalz und etwas Schwefelsäure, bis sich das erste Anilinschwarz gebildet hat, entfernt den Ueberschuss der Lösung, trocknet und behandelt einige Minuten mit einer kalten oder warmen 4- bis 8proc. Chromsäurelösung, entfernt den Ueberschuss und wäscht nach der Bildung des zweiten Anilinschwarz aus.

Erzeugung der Tannin-Antimon- oder der Chromverbindungen der Chinonimidfarbstoffe auf der Faser. Nach Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 108 779) widersteht ein Theil der nach dem Verfahren des Pat. 103 921 aus den Nitrosoverbindungen secundärer und tertiärer aromatischer Basen in Combination mit Phenolen oder Aminen als Tannin-Antimon- oder Chromlacke auf der Faser erzeugten Chinonimid-Farbstoffe der Einwirkung kochender neutraler oder alkalischer Seifenlösungen nicht in dem für gewisse Artikel geforderten Maasse, indem durch die Alkaliwirkung die Farblacke gespalten und in helle unscheinbare Substanzen übergeführt werden. Diesem Uebelstande kann wirksam begegnet werden durch die Verwendung der Monoalkyläther verschiedener Phenole, insbesondere des Dioxynaphtalins 2.7 und des Resorcins. Man gewinnt diese Monoalkyläther durch Umsetzung der genannten Phenole mit Alkylhalogenen.

Färben mit Vidalschwarz und verwandten schwefelhaltigen Farbstoffen. Nach Hölken & Cp. (D. R. P. Nr. 107 222) bedürfen die Farbstoffe der Vidalschwarzgruppe, Schwefelschwarz, Immedialschwarz, Anthrachinonschwarz, Cachou de Laval u. a. m. zu ihrer Entwickelung nach dem Färbebad einer Behandlung mit Oxydationsmitteln, z. B. mit Chromkali, Kupfervitriol und Essigsäure oder mit Kupfervitriol und Essigsäure. Beim Dämpfen halbwollener Gewebe ver-

bindet sich das aus dieser Behandlung dem Garne anhaftende Kupfersalz oder Oxyd mit dem Schwefel der Wolle zu Schwefelkupfer, welches sich als gelbbraune, unzerstörbare Farbe in der Wolle festsetzt und ihr Ausfärben in hellen, lebhaften Farben unmöglich macht. Nach vorliegendem Verfahren werden die Gewebe mit Metallsalzen nachbehandelt, deren Schwefelverbindungen weiss sind und Wolle nicht schädlich anfärben können. Besonders geeignet sind Zinksalze (Chlorid, Sulfat, Acetat). Die schwarz gefärbten Garne kommen entweder kalt oder bei 40 bis 50° in ein Bad, welches je nach der gewünschten Tiefe des Farbtones mit 4 bis 6 Proc. Zinkvitriol, 2 bis 3 Proc. Chromkali und 2 bis 3 Proc. Schwefelsäure von 66° B. vom Gewicht der Waare beschickt ist. Je mehr Chromsäure verwendet wird, desto tiefer und satter wird die Farbe. Zinksalz wird stets im Ueberschuss angewandt. Die Farbe der Baumwolle hält die schärfste Behandlung in der Stückfärberei aus.

Fixiren von mittels Schwefelfarbstoffen erhaltenen Färbungen durch Kupfersalze. Nach Société anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis (D. R. P. Nr. 112 799) werden Färbungen, welche mit den substantiven Schwefelfarbstoffen gemäss Pat. 85 330 u. 90 369 auf Baumwolle erhalten sind, in warmen Bädern nachbehandelt, welche statt Kupfersulfat ein anderes beliebiges Kupfersalz (Chlorid, Acetat) oder eine ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd oder auch noch Alkalibichromat enthalten.

Verfahren zur Herstellung von weissen oder farbigen Reserven unter Paranitranilinroth mittels kaustischer Akalien von W. Gandourine (D. R. P. Nr. 108 504) beruht auf der bekannten Thatsache, dass das Diazo-p-Nitranilin durch die Gegenwart starker Alkalien an der Kuppelung mit Phenolen, z. B. Naphtol, verhindert wird. Man präparirt den Baumwollstoff wie üblich mit β-Naphtol oder Naphtoldisulfosäure-R-Salz, trocknet und druckt dann eine mittels Natronlauge und Verdickungsmitteln wie Dextrin oder dergleichen bereitete Weissreserve auf, oder Blaureserven, welche Aetzalkalien, Indigo und Glukose enthalten, wobei der Indigo durch kurzes Dämpfen entwickelt wird, oder Buntreserven, welche substantive Farbstoffe enthalten, die durch Aetzalkalien nicht zersetzt werden und sich in Gegenwart desselben fixiren, z. B. Chloramingelb, Chrysamin, Chrysophenin, Diaminechtgelb, Azorceïn, Geranin, Diamin-Scharlach, -Blau, -Braun oder -Blauschwarz, und entwickelt dann im Diazo-p-Nitranilinbade und säuert, oder man druckt zur Herstellung von Buntreserven auf das mit Naphtol behandelte Gewebe eine alkalische Bleilösung aus Bleinitrat, Glycerin und Weissreserve auf, passirt dann durch das Diazobad und Kreide und darauf durch Natriumbichromat, wobei sich auf den bedruckten Stellen Chromgelb bildet. Als Weissreserven dienen z. B. folgende Mischungen:

1 k Natronlauge 50proc.,
160 g Britishgum-Lösung 650 : 1000,

oder

$^1/_4$ *l* Dextrinwasser 650 : 1 *l*,
1 *l* Natronlauge 5 : 4 (1250 g : 1 *l* Wasser).

Diesen Reserven wird für schwer zu druckende Muster Glycerin oder Glycerin mit Ricinus- oder Olivenöl zugesetzt. Nach dem Aufdrucken geht man ohne Trocknen oder nach dem Trocknen auf der Druckmaschine in die Diazolösung ein, wäscht, seift, chlort und trocknet. Für Indigo-Blaureserven wird folgende Mischung verwendet:

A { 1 k der oben zuerst genannten Weissreserven,
  { 150 „ trockenes Aetznatron.
B $^1/_2$ *l* Indigo in 20proc. Paste.
C { 40 g Glycerin,
  { 300 „ Glukose,
  { 40 cc Wasser.

A und dann C giesst man langsam unter Umrühren und Abkühlen in B. Nach dem Aufdrucken der Reserve wird nicht stark getrocknet und $^3/_4$ bis 1 Minute mit feuchtem Dampf gedämpft, dann durch die Diazolösung gezogen, mit 2proc. Schwefelsäure gesäuert, geseift, gewaschen und getrocknet. Für Buntreserven werden substantive Baumwollfarbstoffe verwendet. Durch Zusatz alkalischer Kupferlösung lässt sich die Echtheit dieser Reserven erhöhen. Für eine Chromgelbreserve druckt man auf den Naphtolstoff alkalische Bleilösung aus

250 g Bleinitrat (oder der entsprechenden Menge Bleiacetat oder Bleichlorid),
100 „ Glycerin,
100 cc Wasser,
1 k Weissreserve.

Dann passirt man durch das Diazo-Kreidebad (30 g im Liter) durch Natriumbichromat (50 g im Liter) und wäscht. Eine Berlinerblaureserve besteht aus

750 g einer Mischung von 1 k Eisennitrat 50° Bé. und 1 k Glycerin,
900 „ einer Mischung von 500 g Ferrocyannatrium und 1 k Weissreserve,
1200 „ Weissreserve.

Man druckt auf Naphtolstoff, passirt durch das Diazobad, Kreide, Wasser und 5proc. Schwefelsäure. Olivreserven werden durch Mischen der Indigo- oder Berlinerblaureserven mit Chromgelbreserven erhalten.

Das Verfahren zur Erzeugung von Bunteffecten mittels basischer Farbstoffe auf Azofarbengrund nach Rolffs & Cp. (D. R. P. Nr. 113 238) besteht darin, dass man auf Waare, welche in üblicher Weise mit Naphtollösung präparirt ist, Farbe aufdruckt, welche als wesentlichste Bestandtheile verdickte Lösungen von basischen Farbstoffen und Gerbstoffe und ausserdem die bei Tanninfarben üblichen Zusätze, wie etwa Glycerin oder Acetin oder Acetylweinsäure u. dgl. enthält. Nach dem Aufdrucken der in der angegebenen Weise zusammengesetzten Druckfarbe wird die bedruckte Waare zur Fixirung des Gerbstoff-Farbstoff-Lackes auf höhere Temperatur er-

hitzt, in der Regel gedämpft, dann an der Klotzmaschine in der gebräuchlichen Weise in Lösungen von Diazoverbindungen ausgefärbt, gespült, dann zum Zwecke der vollständigen Fixirung des Gerbstoff-Farbstoff-Lackes durch ein Metallsalzbad, am besten eine Antimonlösung, genommen, gewaschen und geseift. Das Erhitzen bez. Dämpfen kann auch in vielen Fällen, besonders wenn die aufgedruckten Farben keine concentrirte Farbstofflösung enthalten, ganz unterbleiben. Das nach dem Druck folgende Eintrocknen der Farbpaste auf der Waare genügt in manchen Fällen schon zur hinreichenden Fixirung des Gerbstoff-Farbstoff-Lackes. Kennzeichnend für das Verfahren ist es, dass man Bunteffecte ohne Zuhilfenahme eines die Diazoverbindungen oder die Azofarben zerlegenden Reductionsmittels, wie Zinnsalz, vielmehr durch den Zusatz des die Azofarbstoffbildung verhindernden Gerbstoffs zu der Druckfarbe erzeugt. Der Gerbstoff wirkt an den bedruckten Stellen schützend gegen die Einwirkung der Diazoverbindungen auf das Naphtol, so dass an den bedruckten Stellen die Bildung des Naphtolazofarbstoffs verhindert wird. Deshalb wendet man zweckmässig in der Druckfarbe mehr Gerbstoff an als zur Ueberführung des basischen Farbstoffs in den Farbstoff-Gerbstoff-Lack erforderlich ist. An Stelle des Gerbstoffs können Gallussäure, Pyrogallol, Salicylsäure oder ähnlich wirkende Verbindungen benutzt werden. Folgende Vorschriften für Druckfarben haben sich bewährt:

	Menge	
I.	600 g	basischer Farbstoff,
	5000 „	Essigsäure 7° Bé.,
	600 „	Acetin,
	50 „	Weinsäure,
	1250 „	Tannin,
	7500 „	saure Stärkeverdickung
	15 000 g.	
II.	450 g	basischer Farbstoff,
	3150 „	Essigsäure 7° Bé.,
	375 „	Glycerin,
	750 „	Aethylweinsäure,
	900 „	Tannin,
	9375 „	saure Stärkeverdickung
	15 000 g.	
III.	350 bis 500 g	basischer Farbstoff,
	3500 „	Essigsäure 7° Bé.,
	1000 „	Acetin,
	100 „	Weinsäure,
	1875 „	Tannin,
	8175 „	essigsaure Stärkeverdickung
	15 000 bis 15 150 g.	

Man kann Bunteffecte mit allen basischen Farbstoffen in beliebig grossen Mustern und in jeder Nüance und Dunkelheit erhalten, welche weitgehenden Echtheitsansprüchen genügen.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 116 694 besteht eine Ausführungsform dieses Verfahrens darin, dass in der tanninhaltigen zu druckenden Farbe

nicht der zur Erzielung des Bunteffectes dienende Farbstoff fertig ausgebildet zur Anwendung gebracht wird, sondern dass entweder: diese Druckfarbe solche chemischen Bestandtheile enthält, aus denen sich beim nachfolgenden Erhitzen auf höhere Temperatur, z. B. Dämpfen, die zur Erzeugung der beabsichtigten Bunteffecte erforderlichen basischen Farbstoffe auf der Faser bilden, oder die zur Erzeugung der basischen Farbstoffe auf der Faser dienenden chemischen Bestandtheile theils in der tanninhaltigen Druckfarbe enthalten sind, theils durch Präparation vorher auf die Faser gebracht werden, so dass nach dem Aufdruck der Druckmasse die betreffenden chemischen Bestandtheile in solchen Mengenverhältnissen auf der Faser zusammentreffen, dass die basischen Farbstoffe sich durch Dämpfen bilden können. — Die angegebenen Verfahren zur Erzeugung von basischen Farbstoffen auf der Faser sind im Pat. 103 921 der Farbwerke in Höchst beschrieben; daselbst sind auch die geeigneten erforderlichen chemischen Bestandtheile zur Farbstofferzeugung näher bezeichnet. Die neue besondere Ausführungsform des im Hauptpatent 113 238 beschriebenen Verfahrens besteht also darin, dass die nach dem vorhin angeführten Patent der Farbwerke in Höchst auf der Faser erzeugten basischen Farbstoffe zur Erzeugung von bunten Effecten in Azofarbgründen verwendet werden, ebenso wie alle anderen basischen Farbstoffe nach der Beschreibung des Hauptpatentes verwendet werden können.

Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser unter Anwendung von wolframsauren Salzen. Nach G. Hepburn (D. R. P. Nr. 108 231) wird die Faser mit löslichen Salzen der Wolframsäure (oder Meta- oder Para-Wolframsäure) bedruckt oder geklotzt, getrocknet, durch die Lösung des Diazo- oder Tetrazokörpers geführt, gewaschen und dann zur Entwickelung des Azofarbstoffs in einer schwach alkalischen oder neutralen Lösung des Phenols oder Amins, wie Metaphenylendiamin, behandelt. Hierbei wirken die wolframsauren Salze wie eine Beize auf die Diazo- oder Tetrazokörper ein und befestigen sie auf der Faser unter Bildung ihrer unlöslichen Wolframate, und diese kuppeln dann mit dem Phenol oder Amin. Die Mitverwendung der Wolframsäure beseitigt Uebelstände des gegenwärtig üblichen Verfahrens; bei demselben darf z. B. die zuerst mit dem Phenol (z. B. Naphtol) präparirte Faser nicht länger als 2 bis 3 Minuten gedämpft werden, weil sie sonst braun wird und bei der nachfolgenden Kuppelung nur schmutzige Nüancen liefert, weshalb ein gleichzeitiges Aufdrucken von Naphtol mit basischen Farbstoffen, Chrom- oder Alizarinfarben technisch nicht durchführbar ist, da diese 60 bis 90 Minuten gedämpft werden müssen. — Für den Druck benutzt man z. B. folgende Druckfarbe, welche man auf die Waare aufdruckt:

Traganthverdickung	600 g
Technisches wolframsaures Natron	150 „
Wasser	250 „
	1000 g

Man trocknet und führt alsdann die Waare z. B. durch folgendes Diazobad:

Salzsaures Amidoazobenzol	2340 g
Salzsäure 20° B.	2240 cc
Wasser	50 *l*
Eis	25 k
Natriumnitrit	1100 g

in 15 *l* Wasser gelöst. Das Ganze wird auf 100 *l* gebracht. Dann wird die Waare gut gewaschen und durch folgende Naphtollösung genommen: 1440 g β-Naphtol wird mit 1000 g 40proc. Natronlauge angerührt und auf 1000 *l* gebracht. Die Waare wird dann gewaschen, geseift und getrocknet.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 109 699 behandelt man die Gewebe mit den aromatischen Basen oder ihren Salzen, diazotirt hierauf die Basen in Gegenwart einer löslichen Wolframsäure oder löslicher wolframsaurer oder meta- oder parawolframsaurer Salze und kuppelt dann mit einem Phenol oder Naphtol oder Diamin oder tertiären Amin oder Naphtylamin oder ihren Derivaten. Bei dem Verfahren ist gegenüber dem Hauptpatent die Reihenfolge der Operationen eine andere.

Erzeugung von Azofarben auf der Baumwollfaser unter Anwendung von Harzseife. Nach Geigy & Cp. (D. R. P. Nr. 113 043) behandelt man die Faser entweder zuerst mit einer Harzseifelösung und hierauf mit der alkalischen Lösung eines Naphtols oder gleichzeitig mit einer Mischung beider Lösungen. Die Harzseife liefert hierbei ebenso echte und zum Theil schönere Farbentöne als die beim Färben mit Azofarben bisher bei der Grundirung gebräuchlichen Zusätze von Ricinus- oder Olivenölseife, Türkischrothöl, Traganth, Gelatine oder Gummi.

Herstellung schwarzer Farbstoffe auf der Faser. Nach A. Gallinek (D. R. P. Nr. 112 713) zeigt die von Meldola und Streatfeild (J. chem. Soc. 51, 691) beschriebene Anhydrobase

$$NH_2 . C_{10}H_5 \langle {NH \atop N} \rangle C . CH_3 ,$$

das α_2-Amido-μ-methyl-$\alpha_1 \beta_1$-naphtimidazol bei der Kuppelung mit Tetrazoverbindungen nicht den Charakter von Amidonaphtalinverbindungen, sondern verhält sich ganz wie gewisse Amidonaphtolverbindungen, indem vielleicht die gleichfalls salzbildende Imidgruppe des Imidazolkernes als zweites Auxochrom in ihm fungirt. Es liefert hierbei nicht, wie eigentlich zu erwarten stand, im Allgemeinen rothe Töne, sondern gibt ein Schwarz. Die bei der Combination der Base und ihrer Homologen entstehenden Farbstoffe selbst, im trockenen Zustande schwarze Pulver mit bronzeglänzendem Strich, sind schwer bez. unlöslich. Sie können daher als solche in Substanz zum Färben nicht verwendet werden, sondern müssen direct auf der Faser erzeugt werden. Man löst z. B. das schwefelsaure Salz der Base in verdünnter, um das Auskrystallisiren der Base zu verhindern, gelinde warm gehaltener Natronlauge, klotzt auf

Baumwollstoff, trocknet und bedruckt mit verdickter Tetrazodiphenyllösung. Oder, um z. B. Garn schwarz zu färben, wird dieses durch die gleiche, etwa 5proc. Lösung des schwefelsauren Salzes in verdünnter Natronlauge oder Sodalösung gezogen, abgewunden, getrocknet und durch eine mit Natriumacetat versetzte Tetrazodiphenyllösung genommen. Das erzielte sehr schöne Schwarz ist völlig seifecht und bemerkenswerther Weise völlig, auch gegen Mineralsäuren, säureecht und chlorecht. — Anstatt des Amidomethylnaphtimidazols lässt sich auch das entsprechende μ-Phenylhomologe (Lieb. Ann. 208, 331) — irrthümlich daselbst als Benzdiamidonaphthylamid beschrieben — anstatt des Tetrazodiphenyls, das Tetrazoditolyl, der Tetrazodianisoläther u. s. w. anwenden. Das Verfahren hierbei ist das gleiche, wie im obigen Beispiel, nur ist bei der Anwendung des Amidophenylnaphtimidazols ein Ueberschuss von Natronlauge zur Lösung der Base erforderlich. 10 g Amidophenylnaphtimidazolsulfat werden in 200 cc Normal-Natronlauge gelöst. Mit dieser Lösung wird Baumwollstoff geklotzt, getrocknet und mit entsprechend verdickter Tetrazodiphenyllösung (18,4 g Benzidin in 1 *l*) bedruckt. Der Tetrazodianisoläther gibt ein blaustichiges Schwarz, sonst weichen die erzielten Nüancen wenig von einander ab.

Färbung von Jutefaser. Nach Ch. O'Brien (D. R. P. Nr. 106 517) wird die Jute in ein Bad aus 800 Th. Wasser und 1 Th. 50proc. Phosphorsäure eingetaucht, bis sie sich vollständig gesättigt hat, wozu eine Zeitdauer von 1 bis 2 Minuten ausreichend ist; nach dieser Zeit hat die Jute eine hellere und reinere Färbung angenommen. Darauf wird die Jute in geeigneter Weise, am besten in freier Luft, getrocknet. Statt die Jute einzutauchen, kann man sie mit der verdünnten Phosphorsäurelösung besprengen oder bespritzen. Diese Arbeit kann vorgenommen werden, während die Jute geschichtet liegt oder der Behandlung durch eine Quetschmaschine oder eine Krempelmaschine bez. einer anderen ähnlichen bekannten Einrichtung unterliegt. Eine Beeinträchtigung der Festigkeit der Faser findet nicht statt.

Verfahren zur Herstellung mehrfarbiger Garne oder Gewebe. Zur Farbaufnahme vorgebeizte oder durch Mercerisiren, Chloriren oder Bromiren vorbehandelte und nicht oder andersartig vorgebeizte oder vorbehandelte lose Wollfasern, welchen auch Baumwolle oder Seide beigemengt sein kann, werden nach F. Meyer (D. R. P. Nr. 110 632) vermischt versponnen, oder aber vor oder nach dem Verspinnen vorgebeizte oder vorbehandelte Fäden werden mit nicht oder andersartig vorgebeizten oder vorbehandelten Fäden verzwirnt. Werden die so erhaltenen Fäden im Strang gefärbt oder die aus diesen Fäden erhaltenen Gewebe gefärbt, so nehmen die gebeizten Fasern eine andere Farbe als die nicht oder andersartig gebeizten Fasern an. Das Verfahren ist wichtig für die Kammgarnspinnereien zur Herstellung von gemischtfarbigen Garnen (sog. melirtem oder Melange-Garn).

Zum Imprägniren von Geweben mit Celluloidlösungen von wechselnder Dichte und wechselndem Oelgehalt tränkt

man nach The Publishing, Advertising and Trading Syndicate (D.R.P.Nr. 112 097) das Gewebe zunächst mit einer Celluloid-Lösung von geringer Concentration oder Dichte, z. B. von der Zähflüssigkeit des Olivenöls, welche Lösung tief in das Gewebe eindringt, trocknet schnell in einer Heizkammer und tränkt darauf mit Celluloidlösungen von höherer Concentration, z. B. vom Fliessvermögen concentrirter Melasse. Bei Zusatz von Oel zur Celluloidlösung beträgt derselbe bei der ersten Lösung nur wenig, z. B. 1 bis 2 Proc., bei der folgenden mehr, z.B. 5 bis 8 Proc., während die äussere Schicht sehr wenig oder kein Oel enthält. Das derartig imprägnirte Gewebe besitzt eine sehr biegsame Oberfläche, weil die äussere Schicht sehr dünn sein kann, während der innere Theil aus vielen sehr biegsamen von Celluloid umgebenen Fasern besteht.

Verfahren, organische Stoffe durch Imprägniren mit molybdänsaurem Natron gegen Feuersgefahr sowie gegen die Zerstörung durch die Atmosphärilien oder Lebewesen zu schützen. Nach Chemische Fabrik Altherzberg, Alwin Nieske (D. R. P. Nr. 114 024) lassen sich durch Tränken mit 10proc. Lösung von molybdänsaurem Natron Webstoffe, Kleidungsstücke, Federn und besonders Werthpapiere, Banknoten und Urkunden unentflammbar machen, derart, dass sie nicht weiterglimmen, wenn sie angekohlt werden. Auch hemmt dies Mittel den natürlichen Verfall und die Zerstörung durch Lebewesen bei Acten, Handschriften, Zeitungen und anderen Papieren. Es ist billiger als das in ähnlicher Weise verwendete wolframsaure Natron und beschwert wegen der geringeren Dichte Stoffe wie Spitzen und Federn weniger.

Feuerfest- und Wasserdichtmachen von Gespinnsten oder Geweben. Nach F. Dopp (D. R. P. Nr. 108 723) werden Müllsäcke für staubfreie und feuersichere Müllabfuhr zunächst mit einem Gemisch von Asbestpulver und Leinölfirniss und darauf wie im Hauptpatent mit einem dickflüssigen Gemisch von Glycerin und Asbestpulver oder Graphit behandelt.

Erhärten und Feuersichermachen von Filz. Nach H. Kumpf (D. R. P. Nr. 110 488) wird roher oder gebrannter Magnesit mit Wasser zum Brei angerührt, zu diesem eine Lösung von Magnesium- oder Aluminiumchlorid hinzugesetzt und mit der erhaltenen Mischung Filz vollständig getränkt.

Herstellung von Luftkissen, -Betten, -Polstern oder -Decken aus luftdicht gemachten Geweben. Nach M. Martus (D. R. P. Nr. 114 635) überzieht man die Gewebehüllen, aus welchen die Luftbetten hergestellt werden sollen, auf der beim Gebrauch innen liegenden Seite mit einem Gemisch von Talk, Glycerin und Oel, trocknet, bestreicht mit Talk, um das Zusammenkleben der Gewebe zu verhindern, und überzieht darauf die Oberseite mit einer Mischung von Gelatine oder Leim, Stärke, Glycerin und Oel. Die Luft wird durch ein Ventil mittels eines Blasebalges oder einer grösseren Fahrradluftpumpe oder mit dem Munde eingeblasen.

Reliefartig verzierte, lederartige Wandbekleidung wird nach F. Alt (D. R. P. Nr. 108 882) dadurch hergestellt, dass nach Art des Stereotypverfahrens nach einander in Negativmatrizen eine die Oberfläche bildende, durchscheinende Seidenpapierschicht, hierauf Papierlagen mit ausgesprochener Färbung und schliesslich schwarzes Fliesspapier eingetrieben wird.

Herstellung von Linoleum-Teppichen mittels einer Leim und Wachs enthaltenden Masse. Nach F. Gatzsche (D. R. P. Nr. 111 287) wird filziges Gewebe mit einer Mischung von Wachs, Wolframsäure, Leim, Leinöl, Ocker, Bleiglätte und Wasser heiss durchtränkt und dann zwischen Walzen gepresst.

Linoleummosaik aus gekörnter Deckmasse. Nach W. G. Thomson (D. R. P. Nr. 107 380) wird die Deckmasse aus im Kreise radial verschiebbaren Behältern mittels Förderschnecken in schlitzförmige Aussparungen von Walzen eingetrieben und in diesen durch Messer in Würfel getheilt. Diesen Würfeln werden radial innerhalb der Behälter angeordnete, durch eine Mustervorrichtung (z. B. Jacquardwerk) eingestellte Spiessarme gegenüber gebracht, welche beim Verschieben der Behälter nach innen die dem Muster entsprechenden Linoleumwürfel aufspiessen, worauf die Arme durch Sammler in eine Reihe über einen Tisch gebracht werden. Von hier werden die Würfel von einem Kamm abgenommen und gelangen, während die auf den Schlitzwalzen verbleibenden Würfel als Abfall abgenommen werden, auf ein Transporttuch.

Verfahren zur Herstellung von Linoleummosaik. Nach Ch. H. Scott (D. R. P. Nr. 108 765) sind die Musterstücke, welche durch hohle Stanzen aus Linoleumdeckmasse gebildet und auf eine Unterlage übertragen werden, bei der Herstellung mit an ihrer Oberseite ringsumlaufenden erhöhten Kanten versehen, durch welche die zwischen den neben einander liegenden Deckmassestücken verbleibenden Fugen unter geringem Druck leicht geschlossen werden, ohne dass das Muster verzerrt wird.

Nach desselben D. R. P. Nr. 111 615 u. 111 617 wird Linoleummosaik unter Verwendung von Stempeln und Schablonen dadurch hergestellt, dass statt durch eine grosse Anzahl von Schablonen und Stempeln die einzelnen Mustertheile aus kleinen Deckmassecylinderchen o. dgl. zusammengesetzt werden, deren Vereinigung durch Pressen erfolgt. So setzen sich z. B. die Mustertheile der Schablone aus einzelnen Lochungen von gleicher Grösse zusammen; entsprechend besteht auch der Pressstempel aus einzelnen Theilstempeln. Diejenigen Löcher der Schablone, die für das herzustellende Muster nicht erforderlich sind, werden durch ein Musterblatt o. dgl. verdeckt, um ein Hindurchfallen der Deckmasse an nicht für die Musterbildung bestimmten Stellen zu verhindern. Die Theilstempel können auswechselbar in einer Setzplatte angeordnet sein. Zur Vermeidung der Umstellung der Theilstempel in der Setzplatte bei Aenderung des Musters kann die Abwärtsführung der

Theilstempel durch einen Pressblock erfolgen, welcher auf seiner Druckfläche mit dem Muster entsprechenden Erhöhungen versehen ist, durch die nur die Theilstempel gesenkt werden, welche für die Musterbildung nöthig sind. Um bei Aenderung des Musters eine Auswechselung des Pressblocks entbehrlich zu machen, kann der letztere durch Musterkarten ersetzt werden, welche selbstthätig zwischen den innen glatten Pressblock und die Pressstempel eingeschoben werden.

Die Herstellung betulinhaltiger Häutchen auf Gegenständen beliebiger Art geschieht nach J. Wheeler (D. R. P. Nr. 113 677) dadurch, dass man fein gemahlene Birkenrinden-Epidermis (und zwar vorzugsweise von der Weissbirke, Betula alba) mit einem Oxydationsmittel, z. B. salpetersaurem Kali innig mischt, zu Täfelchen formt und diese presst. Je nachdem man poröse undurchsichtige Häutchen oder nicht poröse durchsichtige Häutchen zu Aetzungszwecken oder nicht poröse durchsichtige Häutchen zum Schutze gegen Feuchtigkeit, Insectenangriffe u. dgl. oder endlich netzartige durchsichtige Häutchen herstellen will, gibt man den Täfelchen einen grösseren oder geringeren Gehalt an salpetersaurem Kali. In den beiden ersten Fällen muss der Brennstoff ungefähr 8 Proc. salpetersaures Kali enthalten, im dritten Falle etwa 1 bis 4 Proc., während für die netzartigen durchsichtigen Häutchen ein Gehalt von 1 bis 2 Proc. genügt. Diese Brennstofftäfelchen werden dann behufs Herstellung poröser undurchsichtiger Häutchen in einer Lampe so angeordnet, dass um jedes ein Luftraum frei bleibt, während sie für die Hersteltung nicht poröser oder netzartiger durchsichtiger Häutchen dicht neben einander, jedoch so gestellt werden müssen, dass selbst beim Anschwellen in Folge der Hitze noch Raum für die richtige Rauchentwickelung vorhanden ist. Alsdann verbrennt man die Täfelchen, ohne dass es dabei zu einer Flammenentwickelung kommt, filtrirt den sich entwickelnden Rauch und lässt ihn auf die zu überziehenden Gegenstände sich niederschlagen.

Sonstige Verfahren. Zum Bleichen von Jute empfiehlt A. Busch (M. Wien 1900, 155) 1. Einweichen der Jute über Nacht in lauwarmem Wasser, auswringen, spülen; 2. Abkochen, 1/2 Stunde, mit Natriumcarbonatlösung (5 g auf 1 *l*), auswringen, spülen; 3. Einlegen, 10 Stunden, in Chlorkalklösung, 1/2° Bé., gleichmässig auswringen; 4. Absäuern durch 1/2- bis 1stündiges Einlegen in 1/2° Bé. Salzsäure, abquetschen und gut auswaschen; 5. Einlegen, 1 Stunde, in Kaliumpermanganatlösung (2,5 g auf 1 *l*), abquetschen, spülen; 6. Einlegen, 1/2 Stunde, in Natriumbisulfit (80 cc 38° Bé. auf 1 *l*) und tüchtig auswaschen; 7. Bläuen oder seifen. — Als Bläue hat sich von den verschiedenen Bläuungsmitteln, wie Methylenblau, Methylviolett, Wasserblau, Ultramarin u. dgl., am besten Ultramarinaufschlämmung erwiesen. — Schliessliches Seifen ist aus dem Grunde sehr empfehlenswerth, da hierdurch das Jutegarn einen besonders weichen Griff und ein glänzendes Aussehen erhält. Durchgeführt wird es auf die Weise, dass man die bereits fertig gebleichte Jute mit warmer, sehr schwacher Seifenlösung

(5 g auf 1 *l*) 10 Minuten lang behandelt. Die Operationen des Bläuens und Seifens können auch in einer Operation vereinigt werden, indem man der Seifenlösung Ultramarin zufügt, wodurch einerseits der weiche Griff erzielt, andererseits der gelbe Stich benommen wird. — Die Jutefaser wird also nach den angestellten Versuchen am besten gebleicht durch Einweichen in Wasser, um die fetten, hornartigen Materien zu lockern; hierauf wird zur Entfernung der leim- und fettartigen Substanzen mit Soda oder Kalkmilch (am besten aber mit Soda) abgekocht, hierauf mit Chlorkalk gebleicht, abgesäuert und mit Permanganat und Bisulfit behandelt. Auf die Permanganatlösung muss besonders geachtet werden; dieselbe darf ja nicht zu stark angewendet und auch nicht zu lange einwirken gelassen werden. Nach der Behandlung mit Bisulfit wird gut gewaschen, gleichzeitig gebläut und geseift. Auf diese Weise wird schon ein ziemlich schönes, kaum gelbstichiges Weiss erzielt, das beim Liegen an Luft und Licht sich kaum verändert. Die Jute erhält einen äusserst weichen Griff und schönen Glanz. Der Gewichtsverlust während sämmtlicher Processe beträgt im Maximum etwa 15 Proc.; nach Beendigung der Operationen hat auch die Festigkeit der Faser ganz unbeträchtlich gelitten.

Wasserstoffsuperoxyd als Bleichmittel ist nach G. Wachtel (Färbz. 1899, 398) dem Natriumsuperoxyd in jeder Weise vorzuziehen.

Mercerisiren von Baumwolle. Nach Versuchen von W. Herbig (Z. Textil. 1900, 670) verringert sich mit wachsender Verdünnung der Lauge die Schrumpfung etwas. Die Verminderung der Schrumpfung tritt weniger hervor zwischen Lauge von 36° Bé. und Lauge von 29° Bé. als zwischen der letzteren und Lauge von 20° Bé. Die Verminderung der Schrumpfung ist im Allgemeinen auch nicht sehr bedeutend; so beträgt diese für die Macobaumwolle zwischen Lauge von 36° und 20° Bé. nur 4 mm. Bei Anwendung von Lauge von 36° Bé. und Lauge von 29° Bé. ist fast gar kein Unterschied in der Schrumpfung zu bemerken bei Macobaumwolle, Louisianabaumwolle und bei ostindischer Baumwolle, fest gesponnen. Es scheint, dass der bedeutend verringerte Kraftaufwand, welcher zum Dehnen der mit verdünnterer Lauge mercerisirten Strähne nothwendig ist, nicht in Beziehung steht mit der geringen Verminderung der Schrumpfung. Denn Macobaumwolle, mercerisirt mit Lauge von 36° Bé., schrumpft genau so weit ein wie bei Verwendung von 29grädiger Lauge, trotzdem beträgt die zum Dehnen der mercerisirten Garnsträhne nothwendige Kraft bei Lauge von 29° Bé., nur die Hälfte von der bei Verwendung von Lauge von 36° Bé. benöthigten Kraft. Am auffälligsten ist der Kraftunterschied bei Verwendung von concentrirter und von verdünnter Lauge für ostindische Baumwolle. Er beträgt für Lauge von 20° Bé. nur 1/3 derjenigen Kraft, welche beim Dehnen der mit Lauge von 36° Bé. mercerisirten Strähne nothwendig ist; für die übrigen Proben tritt bei Verwendung von Lauge von 20° Bé. eine Kraftreduction auf etwa die Hälfte der beim Merceri-

siren mit 36grädiger Lauge hervortretenden Kräfte ein. — Nach weiteren Versuchen desselben (Färbz. 1900, 117) zeigt loses, ohne jedwede Spannung mercerisirtes Garn, sowohl aus langstapeliger, lose oder fest versponnener wie aus kurzstapeliger, lose oder fest versponnener Baumwolle gegenüber nicht mercerisirtem Garn ein etwas stumpferes Aussehen. Schon bei einer sehr geringeren Dehnung des Garnes findet aber eine Glanzsteigerung statt. — Erst bei Anwendung grösserer Streckkräfte, welche das Garn bis nahe an die ursprüngliche Länge des Strähns zu strecken vermögen, wird der Glanz sowohl bei kurz- wie bei langstapeliger Baumwolle auffällig, an den Glanz der Schappe-Seide erinnernd. — Eine Dehnung über die ursprüngliche Länge des Strähns ist von keiner Glanzsteigerung begleitet. — Es ist ein scharfer Unterschied zu beobachten, und zwar in Bezug auf den erforderlichen Kraftaufwand, zwischen Mercerisationsverfahren, welche das Garn lose mercerisiren und dann noch während der Berührung mit Lauge strecken, und solchen Verfahren, die das Garn während der Dauer der Behandlung mit Lauge auf die ursprüngliche Länge erhalten wollen, da für letzteren Fall nur $^1/_3$ bis $^1/_4$ der Kräfte nothwendig ist, welche für das erstere Verfahren angewendet werden müssen, um Seidenglanz zu erzielen. — Die Dehnung der Strähne ist mit einem sehr geringen Kraftaufwand verbunden, wenn man lose mercerisirt, lose in Wasser einlegt und nun erst, so lange der Waschprocess dauert, das Garn dehnt. Der günstigste Zeitpunkt zum Strecken des Garnes ist also während der Umwandlung der Natroncellulose in Hydrocellulose. — Ist dieser Umsetzungsprocess beendet, die Lauge also ausgewaschen, so bedarf es zum Dehnen der Strähne auf die ursprüngliche Länge der doppelten Kraft, wie beim Dehnen der noch mit Lauge in Berührung befindlichen Garnsträhne. Nach dem Trocknen laufen derartig behandelte Strähne ein und zeigen beträchtlich geringeren Glanz. — Die Grösse der Streckkraft zum Dehnen der mercerisirten Strähne hängt zusammen mit der den Garnen beim Spinnprocess oder beim Zwirnprocess ertheilten Drehung und ist im Allgemeinen um so grösser, je stärker das Garn gedreht ist. — Die Erzeugung von Seidenglanz ist nicht bedingt durch die Grösse der Streckkraft, denn es vermag auch Garn mit geringer Drehung, sowohl beim Spinnen wie Zwirnen, einen seidenähnlichen Glanz anzunehmen. — Die Glanzerzeugung hängt ebensowenig von der Stapellänge der Fasern ab, denn es vermag auch die als kurzstapelig zu bezeichnende amerikanische Baumwolle Seidenglanz anzunehmen, ohne dass die Fasern besonders stark beim Spinnprocess gedreht worden wären. — Die Erzeugung eines hohen seidenähnlichen Glanzes hängt unzweifelhaft nur von der Feinheit der im Baumwollgarn verwendeten Baumwollfaser ab, d. h. von dem geringen Durchmesser der Faser und der schon an und für sich vorhandenen seidenartigen Beschaffenheit, wie es Sea-Island und ägyptische Baumwolle zeigen; denn je feiner eine Faser ist, desto grösser ist die Zahl der Windungen, desto dichter liegen diese Fasern im Faden neben einander, desto grösser ist die Widerstandsfähigkeit des erzeugten Garnes,

desto grösser muss dann aber auch die anzuwendende Kraft beim Dehnen der mercerisirten Strähne sein.

Reducirende Wirkung elektrolytisch abgeschiedener Metalle auf Indigo untersuchten A. Binz und A. Hagenbach (Z. Elektr. 1900, 261). Natrium- und Kaliumamalgam reduciren die in Wasser gelösten Farbstoffe um so rascher, je weniger Wasserstoff sie entwickeln. Die gleiche Reductionsgeschwindigkeit lässt sich durch die den Metallen äquivalente Menge Wasserstoff nicht erreichen, und zwar auffallender Weise dann nicht, wenn der Wasserstoff elektrolytisch bei geringer Stromdichte entwickelt wird. — Zink, an einer Quecksilberkathode aus Zinkoxydalkali ausgeschieden, reducirt die wasserlöslichen Farbstoffe ebenfalls rascher als die äquivalente Menge Wasserstoff bei geringer Stromdichte. — Die untersuchten wasserlöslichen Farbstoffe wurden durch Zink und Blei reducirt, als diese Metalle aus der Lösung ihrer Acetate an einer Quecksilberkathode zur Abscheidung gelangten. Die ungezwungenste Erklärung dieser Versuchsergebnisse scheint die zu sein, dass die in Wasser löslichen Farbstoffe allerdings durch nascirenden Wasserstoff reducirt werden, ausserdem aber, und weit rascher, durch Natrium, Kalium und Zink unmittelbar.

Indigoküpe. Nach A. Binz und F. Rung (Z. angew. 1900, 412) nimmt die Intensität der mit einer Kalkküpe erzielten Färbung ab, wenn in der Küpe der Kalk durch Natronlauge ersetzt wird. Schon bei einem Zusatz von nur 0,02 g NaOH auf 100 cc Küpe macht sich der Unterschied in geringem Maasse bemerkbar, Zusätze von 0,05 bis 0,14 g NaOH auf 100 cc drücken die Menge des aus einer reinen Kalkküpe aufgezogenen und fixirten Indigotins im Verhältniss von 16 zu ungefähr 13 herab; bei weiterer Steigerung der Alkalität bis zu 0,4 bis 0,7 g NaOH in 100 wird nur halb so viel fixirt wie mit Indigweisscalciumlösung. Diese Zahlen sind natürlich nicht als Constante aufzufassen, sie würden jedenfalls mit der Concentration des Indigweiss, mit der Natur der Faser und der Dauer des Waschens wechseln. Von der Dauer des Färbens und des Vergrünens dagegen scheint der Vorgang unabhängig zu sein, wenigstens bleibt die Erscheinung qualitativ dieselbe, gleichgültig ob man die Faser viele Stunden in der Küpe lässt, wie es im Senkküpenbetrieb vorkommt, oder nur wenige Minuten, wie bei der Continuefärberei. In den vorliegenden Versuchen wurde mit Absicht eine lange Dauer des Färbens und Vergrünens gewählt, um sowohl das Aufziehen des Indigoweissalkalis als auch seine Oxydation mit Sicherheit bis zum Ende der Reaction zu führen. — Es wurde ferner krystallinisches Indigweiss hergestellt. 50 cc einer Küpe, bereitet aus 30 g Indigotin, 30 g Zinkstaub, 30 g Aetznatron in 1 *l*, werden in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben in eine siedende Lösung von 1,6 cc Eisessig in 50 cc Alkohol hineinpipettirt. Das Indigweiss fällt zunächst nicht aus, wie es sonst beim Ansäuern von Küpenlösung der Fall ist. Beim Erkalten dagegen scheidet es sich ab, in Form von mehrere Millimeter breiten, ausnehmend schönen, glänzenden Krystallblättern, welche sehr an stark

lichtbrechende Glimmerschuppen erinnern. — Oder es wird ein Gemisch von 10 g Indigo, 7 g Zinkstaub, 60 cc Alkohol, 15 cc Wasser, 1,5 g Chlorcalcium unter Einleiten von Kohlensäure 1 Stunde lang auf dem Wasserbad gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Indigweiss in mikrokrystallinischer Form aus. Giesst man ein wenig von dem heissen Inhalt des Kolbens in ein Becherglas mit heissem Wasser, so erhält man eine wässerige Indigweisslösung, welche gegen Oxydation eine Zeit lang beständig ist und von Wolle aufgenommen wird. Bei mehrmaligem Umziehen des Faserstoffes in der Flotte und Oxydation an der Luft erhält man eine tiefblaue Färbung mit prachtvollem Kupferglanz. Der Indigo zeigt sich aber nicht im Geringsten fixirt, er lässt sich mit Leichtigkeit wieder abreiben. Neutrales Indigweiss hat also zur Wollfaser keinerlei Verwandtschaft. Echte Färbungen kommen nur mit Indigweissalkali zu Stande.

Indigo rein im Vergleiche mit natürlichem Indigo. Nach G. Ullmann (Färbz. 1900, 115 u. 390) lässt sich Höchster Indigo leichter reduciren als der der Badischen Anilin- und Sodafabrik, so dass die Küpenführung mit dem Höchster Indigo eine einfachere ist und dieser bei sonst ganz gleichen Eigenschaften also vor dem Badischen einen Vorzug bietet. Der Indigo B. A. & S. F. liefert röthere, kupferigere Töne, der Höchster grünlichere; vielleicht rührt die röthere Nüance des ersteren von der in Alkohol und Naphtalin mit bordeauxrother Farbe löslichen, in ihren Löslichkeitseigenschaften also Indigroth ähnlichen Verunreinigung her. — Vom Höchster Indigo ging von vornherein mehr in Lösung, und es war weniger im Schlamm als beim Badischen Product, wie die Controlanalysen, besonders die der Küpenstärken knapp vor der Erschöpfung zeigten, wo drei Züge in den Höchster Küpen vier Zügen in den Badischen gleichkamen. Die Analysen der erschöpften Küpen ergaben ferner nicht nur einen geringeren Indigotingehalt der Höchster Küpen, sondern es erwies sich auch, dass, während der Höchster Schlamm beträchtlich weniger Indigo als der Badische enthielt, sich in den über den abgesetzten Schlämmen stehenden erschöpften Lösungen bei allen vier Höchster Küpen mehr Indigotin vorfand als bei den Lösungen der entsprechenden Badischen Parallelküpen. Obwohl also absolut in den Höchster Küpen weniger Indigotin zurückblieb als in den Badischen, war dennoch bei ersteren die Lösung reicher als bei letzteren, sicher ein Beweis für die Lösungsverschiedenheit beider Producte.

Verwendung der Vidalfarbstoffe. Nach A. Römer (Färbz. 1900, 369) ist Vidalschwarz wie alle seine Verwandten ein ausgesprochener Baumwollfarbstoff. Er wird im stehenden alkalischen Bad ausgefärbt. Die Zusätze zu den Bädern sind so stark, und der Farbstoff selbst zieht zu wenig auf das Fasermaterial, dass man für Schwarz und dunklere Modetöne die Bäder aufbewahren muss. Es ist einleuchtend, dass diese Farbstoffe sich gleich gut in der Strangfärberei wie auf Stückfärbemaschinen und vermittels mechanischer Färbeapparate verwenden lassen. Das gebräuchlichste Verfahren ist allemal das

gleiche und beginnt nach der nothwendigsten Vorbehandlung des Fasermaterials mit der Herstellung des eigentlichen Färbebades. Dieses wird so bereitet, dass man einer starken Kochsalzlauge nach einander den Farbstoff und je nachdem Soda und Schwefelnatrium zufügt. Die Färbebäder haben theilweise die Eigenschaft, ähnlich wie die Indigoküpe an der Oberfläche zu oxydiren, und es ist deshalb ein vorsichtiges Arbeiten auf diesen Bädern unbedingtes Erforderniss. Die Garne, Stücke u. s. w. müssen auf der Färbekufe oder in dem betreffenden Färbeapparat gut durchtränkt werden und vor dem Verlassen des Färbebades nochmals vollständig von der Flotte bedeckt und dann sofort von der überflüssigen Farbflotte befreit werden. Wird bei dieser Arbeit nicht mit entsprechender Vorsicht verfahren, so zeigt das Färbematerial sehr leicht bunte Streifen, welche sich während der dem Färbeprocess folgenden Behandlung nicht mehr entfernen lassen, selbst nicht durch kochende Seifenlösung. — Um eine dem Blauholzschwarz oder einem etwa gleichwerthigen Directschwarz ähnliche Farbe zu erzielen, schönt man die von dem Farbbad kommende Baumwolle direct durch eine entsprechende Avivage, ohne dass eine Zwischenbehandlung mit Metallsalzen, Chromaten oder dergleichen nothwendig wäre. — Wenn es sich darum handelt, ein Schwarz von sattem, volltönigem Charakter herzustellen, welches für feinere Artikel der Weberei und Wirkerei gebraucht werden soll, so muss nach dem Färben eine Beizoperation mit Chromkali und Schwefelsäure oder Essigsäure, oder ähnlichen Beizmitteln angewendet werden. Dieses Schwarz weist eine Fülle, Schönheit und Echtheit auf, wie sie mit den bisher angewendeten Farbstoffen überhaupt nicht erzielt werden kann. Durch die Art des Verfahrens bleibt der Faden rein und locker, der Griff ist weich und voll, kann auch nach Befürfniss krachend gemacht werden. Dem gegenüber fühlt sich der zu Anilinschwarz gefärbte Faden immer mehr oder weniger verharzt, klebrig oder fettig an, wohl eine Folge der beim Färbeprocess vor sich gehenden theilweisen Verharzung des Anilins oder der in Betracht kommenden Amine der Benzolreihe, sowie des nachher zur Anwendung kommenden Seifenbades. Neben dem ausserordentlichen Grade von Sättigung hat dieses Schwarz gegenüber dem hier in Frage kommenden besten Blauholzschwarz den Vorzug, gegen Wetter, Licht, Luft, sowie gegen Säure unempfindlich zu sein. — Für viele Verwendungsarten kommt es darauf an, das Schwarz besonders wasch-, walk- und reibecht herzustellen. Dasselbe muss ausserdem noch eine gute Widerstandsfähigkeit gegen Witterungseinflüsse besitzen. Solches Schwarz wird u. a. von der Strumpf- und Handschuhindustrie, für Strick-, Stick- und Häkelgarne, sowie von der Baumwollbuntweberei beansprucht. Ein solchen Zwecken entsprechendes Schwarz beizt man mit Chromkali, Kupfervitriol und Essigsäure. Diese Farbe erfüllt vollkommen oben aufgeführte Echtheitsansprüche und besitzt vor dem bisher fast ausnahmslos für diese Zwecke angewandten Anilinschwarz den bedeutenden Vorzug des Nichtvergrünens, des besseren Griffes gegenüber dem lappigen Griff des Anilinschwarz und der voll-

ständigen Freiheit von dem dem Anilinschwarz grösstentheils anhaftenden schlechten, unangenehmen Geruche. Wer als Verbraucher sich einmal an Vidalschwarz gewöhnt und die Vorzüge seiner Farbe erkannt hat, wird schwerlich Lust haben, wieder auf Anilinschwarz zurückzukommen. — Auf mercerisirte Garne und Gewebe kann man mit Vidalschwarz eine Nüance von solcher Tiefe und solchem Glanz erhalten, deren Erreichung bisher wohl nicht möglich gewesen ist. Die Eigenschaft mercerisirter Garne, die Farbstoffe leichter aufzunehmen wie nicht mercerisirte Garne, zeigt sich auch hier wieder bestätigt, indem man mit der Hälfte der sonst üblichen Farbstoffmengen die tiefsten Farbtöne erzielen kann. Ueberhaupt treten die Echtheitseigenschaften hier in besonderem Maasse zu Tage, so dass diese Farbe auf der mercerisirten Faser hergestellt mit Recht als das vollkommenste Schwarz bezeichnet werden kann, welches bis heute bekannt ist.

Unvergrünliches Anilinschwarz. A. Scheurer (Bull. Mulh. 1900, 129) berichtet über ältere Versuche. (Färbz. 1900, 383.) — H. Schmid bespricht dabei das Verfahren der Nachoxydation mit Alkalichlorat, Kupferchlorid und Anilinsalz. Die mit dieser Mischung gepflatschten Stücke werden kurze Zeit im Mather-Platt gedämpft, man erhält auf einfache Weise ein schönes, gegen schweflige Säure echtes Schwarz. Ueberoxydation ist zu vermeiden. — Scheurer lässt das oxydirende Bad auf das Chromat der Anilinschwarzbase einwirken. Zunächst wird durch die Einwirkung des Kupferchlorats, das sich durch Umsetzung von Kaliumchlorat mit Kupferchlorid bildet und sich bereits unter 60° in Kupferchlorid und gechlorte Producte zersetzt, das Anilin oxydirt und in Schwarz übergeführt. Dieses Schwarz addirt sich zu dem ursprünglichen Schwarz und macht es intensiver. Bei dieser Reaction entwickelt sich Salzsäure, da das Anilin in eine complicirte Base übergeht, welche nicht so viel Salzsäure bindet wie das Anilin selbst:

$$3C_6H_5.NH_2.HCl + HClO_3 = \underset{\text{Anilinschwarz}}{C_{18}H_{15}N_3.HCl} + 3H_2O + 3HCl.$$

Diese freiwerdende Säure reagirt nun mit der in dem Schwarz vorhandenen Chromsäure, die sich so auch an der Oxydation betheiligt. Die Ansicht Nietzki's, dass die Unvergrünlichkeit eine Eigenschaft des Chromats der Anilinschwarzbase sei, wird von Schmid nicht getheilt.

Das sächsische Blauholzschwarz und die künstlichen schwarzen Theerfarbstoffe. Nach E. Thörner (Färbz. 1900, 300) ist unbedingtes Erforderniss für das Gelingen des Schwarzfärbeprocesses, dass der Chromsud nicht zu schwach genommen wird, denn sonst fällt die Farbe zu mager und zu grau auf der Hand aus, sowie dass die Reduction im Säurebad eine vollständige ist, denn sonst wird das Schwarz „brannstig". — Jetzt verdient das Azosäureschwarz den Vorzug vor dem Blauholz und anderen Säureschwarz, weil durch das von vorne herein scharf saure Bad die Waare nicht nur glänzender und griffiger als mit den anderen künstlichen Schwarz ausfällt, sondern auch deshalb, weil man vor den so lästigen Knillen gänz-

lich bewahrt bleibt, die sowohl bei Blauholzschwarz als bei allen neutral oder schwach sauer anzufärbenden Schwarz, besonders in Kammgarnstoffen so leicht auftreten. Ausserdem wird man wegen des besseren Egalisirens um gut $^1/_2$ Stunde mit der Partie früher fertig. In der Licht- und Tragechtheit ist das Azosäureschwarz dem Blauholz ebenbürtig, genügt also den in unserer Industrie gestellten Anforderungen, dem Naphtylaminschwarz steht es allerdings in der Lichtechtheit nach, es ist aber etwas lichtechter als Wollschwarz (Berlin) und Palatinschwarz 4B (Bad.), die ja auch für Confectionswaaren empfohlen werden. — Sehr gute Dienste leistet Azosäureschwarz auch für alle Artikel mit Baumwolleffecten und zwar sowohl für die Moullineés mit weissen Effecten als auch für Halbwollartikel, bei denen die Baumwolle in bunten Farben nachgefärbt wird. Der verwendete Leim darf nicht viel Magnesiasalze oder gar Alkali enthalten, sonst läuft das Schwarz in der Appretur in die Baumwolle aus oder was noch schlimmer ist, beim Tragen der Waare durch Nasswerden. Der verwendete Leim muss vollkommen neutral, frei von Magnesiasalzen sein und darf eher schwach essigsauer angewendet werden, dann hat man keine Ausstände.

Ersatz von Blauholzschwarz auf Stückwaare. Nach W. Wahren (Färbz. 1900, 270) sind Chromotrop S (Höchst), Anthracenchromschwarz F (Cas.) und Diamantschwarz F (Bayer) in Bezug auf Lichtechtheit ganz hervorragend günstige Ersatzproducte, von denen Diamantschwarz und Anthracenchromschwarz auch in Walkechtheit den höchsten Anforderungen entsprechen. Diamantschwarz ist allerdings nicht besonders decaturecht und hat die Eigenschaft, seine Nüance bei künstlichem Licht ziemlich stark zu verändern; mit allen drei Farbstoffen aber kann man recht gut Blauholztöne erzielen. — Gegen das direct gefärbte Schwarz bieten sie jedoch für die Stückfärberei im Allgemeinen keine Vortheile. Die moderne Richtung des Nachchromirens, soweit Stückfärberei in Betracht kommt, erscheint nicht besonders günstig, denn abgesehen von dem Umstand, dass auf zwei Bädern gefärbt werden muss, ist auch der Ausfall der Nüance nie ein so sicherer, als wenn das Schwarz auf einem Bade hergestellt wird und eine Partie nach der anderen fertig gefärbt werden kann. Bei solchen Waaren, die nach dem Färben in heisser Flotte gecrabbt werden ist man gezwungen, Vor- oder Nachchromirungsfarbstoffe zu verwenden. Als Ersatz für Blauholz kommt für diese Stoffe besonders Alizarinschwarz (B. A. & S. F.) in Frage, und zwar sauer vorgefärbt, und wie üblich nachchromirt. Die vorzügliche Crabbechtheit des Alizarinschwarz sichert diesem unbedingt sein bestimmtes Anwendungsgebiet, das nur dadurch geschmälert wird, dass die Nüance zu matt ist und die Stücke übermässig gespült werden müssen, um in Bezug auf Reibechtheit einigermaassen entsprechende Färbungen zu ergeben. — Auf Stückwaare werden als Ersatz des normalen Blauholzschwarz in allen Fällen die directen Schwarz in erster Linie in Betracht kommen, und möchte Wahren aus dieser Reihe auf ein Product aufmerksam machen, welches sich, soweit der schöne Blauholzschein in

Betracht kommt, am besten geeignet erwiesen hat. Es ist dies das bekannte Naphtylblauschwarz (Casella), welches neben der blauen Blauholzübersicht die typische rothe Aufsicht hat, Eigenschaften, welche den anderen künstlichen Schwarz fehlen, und die es speciell zur Herstellung von Blauholzschwarz-Nüancen geeignet machen. Die Färbungen sind ausserdem gut walk- und lichtecht. — Man hat es in der Hand, die Nüance da, wo sie als solche allein nicht genügen sollte, durch Zusatz eines grünen bez. gelben Farbstoffes auf den Ton des Originalmusters zu bringen. — Mit 4,3 Proc. Naphtylblauschwarz N und 0,3 Proc. Säuregrün erhält man beispielsweise ein schönes Schwarz mit ausgesprochener blauer Uebersicht. — Zur Erhöhung der Decaturechtheit von Naphtylblauschwarz gibt man nach 1stündigem Kochen noch 3 Proc. Kupfervitriol zu und lässt noch ungefähr 20 Minuten kochend heiss laufen. Ungeachtet dieses Zusatzes kann auf demselben Bade immer weitergefärbt werden. — Im Allgemeinen arbeitet man in der Weise, dass man das Färbebad mit 2 Proc. Zuckersäure, 20 Proc. Glaubersalz, 5 Proc. Essigsäure und dem Farbstoff besetzt, mit der Waare in das handwarme Bad eingeht und in etwa 20 Minuten zum Kochen treibt. Darauf lässt man noch $^3/_4$ Stunden kochen und gibt noch 5 Proc. Essigsäure mehr, und nach einer weiteren $^1/_4$ Stunde, nachdem das Bad klar ausgezogen ist, die oben erwähnten 3 Proc. Kupfervitriol zu. Beim Weiterfärben auf altem Bade setzt man nur 1 Proc. Zuckersäure, 3 Proc. Glaubersalz, 3 bis 5 Proc. Essigsäure zu und färbt wie oben.

Zum Färben halbseidener Stückwaare muss nach G. Alexander (M. Textil. 14, 803) für Weiss der natürliche Gelbstich durch die Complementärfarbe ergänzt werden. Da die Baumwolle in Folge des Bleichprocesses mit einer Schicht von Oxycellulose oberflächlich überzogen ist, so wird ein basischer Farbstoff von beiden Fasern ziemlich gleich gut aufgenommen; am geeignetsten sind die verschiedenen Marken von Methylviolett. Die Halbseide wird mit Wasserglas gebeizt und kommt sodann in ein Seifenbad, dem der Farbstoff zugesetzt wird. — Für zarte Farben wie Crême, Elfenbein, Salm, Heliotrop kommen theils noch Curcuma, theils substantive Farben in Verwendung. Man kocht mit Soda auf und färbt kalt; nach dem Färben wird gewaschen und mit Essigsäure oder Salzsäure avivirt. — Rosa färbt man mit substantiven Farbstoffen oder unter Anwendung von Tanninbeize mit Safranin. Für Heliotrop benutzt man Heliotrop BB oder Methylviolett mit Safranin. — Himmelblaue Färbungen werden erzielt durch Färben der mit Tannin und Brechweinstein gebeizten Seide mit Methylblau oder Wasserblau unter Zusatz von 2proc. Schwefelsäure. Für Grau beizt man mit Tannin und färbt mit salpetersaurem Eisen. — Als gelbe Farben dienen im sauren Bade: Phosphin, Acridinorange, nüancirt mit Bismarckbraun, Fuchsin, Malachitgrün u. dgl. Für mittlere Farben verwendet man nach dem älteren Verfahren saure Farbstoffe, da dieselben leichter egalisiren als solche im alkalischen Bad. Man färbt zuerst die Seide in hellerem Ton als die Baumwolle, beizt mit Tannin und Brechweinstein

und färbt die Baumwolle kalt. Die Tanninantimonbeize wird erspart durch das neuere Verfahren, nach welchem man die Baumwolle mit substantiven Farben grundirt und sie dann mit basischen Farben im sauren Bade tönt. Dieses Verfahren ist dem älteren durch Raschheit, Leichtigkeit und Billigkeit überlegen, aber für dunklere Töne nicht so gut geeignet; auch die Anwendung rother substantiver Farbstoffe ist nicht anzurathen, da dieselben durch die im Process angewendete Essigsäure leicht in Braun übergehen. Seltener findet der sog. combinirte Process Anwendung, der darin besteht, Baumwolle und Seide getrennt zu färben. Dabei wählt man einen Farbstoff, welcher nur die Baumwolle, die Seide wenig oder gar nicht anfärbt. — Dunkle Farben werden nach dem indirecten Process ähnlich wie mittlere Farben gefärbt; Beizen mit Tannin und salpetersaurem Eisen färben im kalten, mit Essigsäure angesäuerten Bade. Nach dem directen Process wird die Baumwolle mit substantiven Farben grundirt wie bei den Mittelfarben, gespült und gewaschen, sodann mit basischem Eisensulfat gebeizt; die so behandelten Gewebe können nach dem Beizen leicht mit Blauholz nachgedunkelt werden. Der Process wird dann durch Nachfärben mit einem geeigneten basischen Farbstoff im essigsauren Bad beendigt. Die Herstellung von Stückwaare, wo Baumwolle und Seide ganz verschiedene Farben zeigen, lässt sich am besten erzielen, indem man jede Faser im Garn färbt und dann mit einander verwebt.

Schwarz auf Halbseide. Nach G. Alexander (M. Textil. 14, 882) beruht bei Seide und Baumwolle die Hauptschwierigkeit des Schwarzfärbens auf der Verschiedenheit der Affinität der Farbstoffe gegen beide Fasern. Beim Catechuverfahren wird 2 Stunden in einem Catechubad mit Kupfer- und Eisenvitriol bei 50° gebeizt, dann mit Blauholz und Gelbholz unter Zusatz von 15 Proc. Seife gefärbt. Die erhaltene Farbe hat jedoch stets einen bräunlichen Stich, und um ein Blauschwarz zu erzielen, muss die Halbseide zuerst blau gefärbt werden. Dazu eignet sich namentlich ein Farbbad von 10 Proc. Indigoersatz, 5 Proc. Indigoextract und 2,5 Proc. Alaun. — Nach einem anderen Catechuverfahren werden die Stücke zuerst mit substantiven Farben (z. B. Benzoschwarzblau + Alkaliblau B) gefärbt, hierauf folgt eine Behandlung mit Catechu, Kupfer- und Eisensalzen, und schliesslich Färbung mit Blauholz u. s. w. Häufig gibt man nach dem sog. „zusammengesetzten Schwarzprocess" einen Oxydationsschwarzuntergrund, indem man mit 10 Proc. Anilinsalz, 10 Proc. Bichromat, 10 Proc. Salzsäure und 40 Proc. Schwefelsäure 3 Stunden in der Kälte behandelt; darauf folgt auf 3 Stunden ein 38° warmes Bad von 80 Proc. Catechu; nach dem Spülen bringt man auf $2^1/_2$ Stunden in ein 2,5proc. Bad von holzessigsaurem Eisen mit etwas Eisenvitriol; es wird sodann gespült, mit 4 Proc. Bichromat behandelt und mit Blauholz gefärbt. Der Process ist umständlich und theuer. — Von den zahlreichen Oxydationsverfahren ist das mit Schwefelkupfer das wichtigste. Die Oxydationslösung besteht hierbei aus einer heiss bereiteten Lösung von Natriumchlorat und Salmiak, der man nach

dem Erkalten das Schwefelkupfer in Teigform zusetzt. Dieses Bad wird verdünnt und hierauf die ebenfalls verdünnte Anilinsalzlösung zugesetzt. Das Stück wird darin behandelt, hierauf mit Soda entsäuert, sodann abgespült und in ein 3proc. Bad von Bichromat mit Schwefelsäure gebracht, schliesslich 1 Stunde geseift. In der Oxydationskammer wird bei feuchter Luft entweder in der Hitze getrocknet oder bei mässiger Temperatur verhängt, in letzterem Falle währt der Process 1 bis 2 Tage. — Wolle nimmt die schwarzen Farbstoffe leichter auf als Seide. Ein ziemlich gutes Schwarz erhält man, indem man bei 100° in einem mit Naphtolschwarz und Weinsteinpräparat bereiteten Bad färbt und dann die Seide in einem schwachsauren Bade mit Naphtylaminschwarz nachfärbt. An Stelle von Naphtolschwarz kann auch Victoriaschwarz, Jetschwarz, Anthracitschwarz, Diamantschwarz verwendet werden. Ein schönes, aber weniger echtes Schwarz erzielt man auf Naphtolschwarzgrund, indem man nach dem Waschen mit holzessigsaurem Eisen beizt und ohne zu spülen mehrere Stunden behufs Oxydation hängen lässt; man behandelt die gut gewaschenen Stücke sodann $^1/_2$ Stunde in einem lauwarmen Catechubad und färbt schliesslich im Blauholz-Seifenbad. Echte Färbungen erzielt man, indem man die Stelle mit Anthracitschwarz färbt und nachbehandelt wie folgt: $^1/_2$ Stunde beizen mit basischem salpetersauren Eisen von 30° Bé., 1 Stunde seifen bei 77° und ausfärben mit 1,5 Proc. Alizarinschwarz unter Zusatz von 5 Proc. Seife und etwas Essigsäure. Blauere Nüancen erzielt man durch Versetzen des Eisenbades mit gelbem Blutlaugensalz und etwas Salzsäure, wobei sich Berliner Blau bildet, und Behandeln mit Catechu vor dem letzten Bade. — Ein sehr gutes Alizarinschwarz erhielt man, indem man die Waare mit 5 Proc. Chromkali ankocht, wäscht und mit Bisulfit reducirt; dann behandelt man mehrere Stunden mit Chromchloridlösung von 10° Bé., hierauf mit Wasserglas von 1° Bé. und färbt schliesslich mit 40 Proc. Alizarinschwarz WS in Teig oder man nimmt, statt die Chromsäure mit Bisulfit zu reduciren, basisches Eisensulfat und färbt nach 1stündigem Beizen mit Alizarinschwarz WS in Teig. — Man verwendet ferner eine Auflösung von Anilinsalz, Natriumchlorat und Kupfersulfat; nach der Oxydation spült man mit Soda und behandelt hierauf mit chlorsaurem Natrium, Kupfervitriol und Salmiak. An Stelle des Kupfervitriols kann auch Eisenvitriol genommen werden. Zum Schlusse werden die Stücke gewaschen, nüancirt und mit Essigsäure avivirt.

Echte Khaki-Farben. Nach Fürth (Färbzg. 1900, 165) wird die gut abgekochte oder auch halbgebleichte Waare auf dem Jigger durch ein Bad genommen, welches auf 1 hl Flüssigkeit 2 *l* schwefelsaures Eisenoxyd 45° Bé. (Salpetereisen oder auch salpetersaures Eisen in verschiedenen Gegenden genannt), 12,5 k Chromalaun, vorher in Wasser gelöst, $^1/_2$ *l* holzessigsaures Eisen zum Nüanciren nach Grau hin enthält; man zieht Abends auf und lässt die Waare etwa 6mal durchziehen; am anderen Morgen setzt man, da die untere Hälfte der Rolle natürlich nass, die obere nur eben feucht ist, um, damit die Beize sich gleichmässig

vertheilt und lässt nach halbstündigem Stehen noch 2mal durchziehen. Darauf geht man sogleich in ein heisses, mit 50 g Soda auf 1 *l* beschicktes Bad und lässt wieder 2mal laufen. Einem einigermaassen geübten Färber gelingt egaler, gleichmässiger Ausfall stets. Nach dem gewöhnlichen Waschen wird die Waare getrocknet, und alsdann durch ein Oelbad gezogen, welches 200 g alkalisches Türkischrothöl (von 30 Proc. Ricinusöl-Gehalt) im Liter enthält; darauf wird getrocknet und bei $^1/_2$ Atm. 1 Stunde lang gedämpft.

Für Khaki-Farben eignet sich nach S. Latkiewitz (Färbz. 1900, 220) Benzochrombraun 5G, gekupfert und chromirt. Nüancirt wird mit anderen Farbstoffen, je nach gewünschter Schattirung, z. B. mit Benzoechtschwarz.

Verwendungsarten des Primulin bespricht B. Marquardt (Färbz. 1900, 87). Als Selbstfarbe ohne Entwickelung dürfte Primulin wohl nicht besonders zu empfehlen sein; wenn auch die Färbungen ziemlich waschecht und gut alkaliecht sind, so ist doch die Licht- und Säureechtheit eine sehr geringe. Hingegen wird der Farbstoff sehr viel angewandt mit nachfolgender Entwickelung. Färbt man Baumwolle mit Primulin, diazotirt darauf und geht durch ein warmes Sodabad, so erhält man ein Gelb, welches bedeutend röther ist als die ursprüngliche Färbung und sich durch eine hervorragende Waschechtheit neben guter Lichtechtheit auszeichnet. Statt durch ein Sodabad zu ziehen, kann man auch eine Lösung von Ammoniak anwenden, indessen dürfte wohl die Arbeitsweise mit Soda bequemer sein. Durch Entwickeln in Phenollösung erhält man ein Goldgelb, das jedoch nicht genügend lichtecht ist, auch die Waschechtheit ist nicht so hervorragend, dass diese Arbeitsmethode besonders empfehlenswerth ist. Jedenfalls verfügt man heute über eine ganze Anzahl gelber Farbstoffe, deren Färbungen mindestens ebenso echt sind. Eine andere Methode der Nachbehandlung ist: Ausfärben, spülen und in einem kalten Bade von Nitrazol, Azophorroth oder Nitrosaminroth $^1/_2$ Stunde umziehen. Man erhält nach diesem einfachen Verfahren ein röthliches Gelb von grosser Waschechtheit. Der Vortheil dieser Arbeitsweise liegt darin, dass man im Stande ist, mit wenig Farbstoff ein ziemlich dunkles Gelb zu erhalten; denn diese Nachbehandlung macht die Färbung nicht nur waschecht, sondern vertieft die Nüance auch ganz bedeutend. Von grosser Wichtigkeit ist die Chlorkalkentwickelung. Man färbt in gewöhnlicher Weise und bewegt, ohne vorher zu diazotiren, $^1/_4$ Stunde bis 20 Minuten in einer schwachen Chlorkalklösung. Die erhaltene Färbung ist ein Goldgelb, welches allen Einflüssen gegenüber als durchaus echt bezeichnet werden kann. Je heisser das Chlorkalkbad ist, desto röther fällt die Nüance aus. Für basische Farbstoffe besitzt diese Färbung eine bedeutende Anziehungskraft, und ermöglicht dieser Umstand die Herstellung von lichtechten grünen Nüancen. Man übersetzt in diesem Falle mit einem Blau der Methylenblaugruppe, indem man der kalten Flotte zweckmässig, um ein unegales Aufgehen zu verhindern, etwas Alaun, Essigsäure oder schwefel-

saure Thonerde zusetzt. Will man licht- und waschechte Grün erhalten, so färbt man das Methylenblau auf die mit Tannin und Brechweinstein behandelte Primulinchlorkalkfärbung. Man erzielt auf diese Weise ansprechende Töne von grosser Echtheit, wenn sie auch die brillante Nüance des Malachitgrüns bei Weitem nicht erreichen. Wichtig ist für diese Art der Nachbehandlung die Anwendung eines möglichst reinen Primulins, das gewöhnliche Primulin des Handels ist häufig durch Nebenproducte, die bei der Fabrikation entstehen, verunreinigt. — Mehr als für Gelb wird Primulin für Roth angewandt. Man färbt, diazotirt und entwickelt in β-Naphtol. Diese Färbung ist sehr gut säureecht und ebenso gut waschecht, so dass sich derartig gefärbte Garne sowohl für Buntgewebe gut eignen, als auch zum Verweben mit Wolle, welche dann im sauren Bade gefärbt werden kann. Leider ist jedoch die Lichtechtheit ziemlich schlecht, und deshalb wird Primulin für Roth immer auf gewisse Artikel beschränkt bleiben und niemals, wie man kurz nach seiner Entdeckung gehofft hatte, das Türkischroth ersetzen können. Immerhin wird es gerade für die Zwecke der Buntweberei, wo es weniger auf Licht- als auf Waschechtheit ankommt, ziemlich viel gebraucht. Etwas brillantere Töne als mit β-Naphtol erhält man mit Schäffersalz, doch ist dieses Salz im Verhältniss zum Naphtol etwas theurer und wird deshalb wenig angewendet. Die übrigen Entwickler α-Naphtol, Resorcin und Phenylendiamin werden in Verbindung mit Primulin in der Praxis wohl wenig benutzt, einerseits weil diese Körper ziemlich theuer sind, andererseits hat man eine grosse Auswahl in echten Farbstoffen, mit denen man die so zu erhaltenden Nüancen einfacher und bequemer herstellen kann. — Grosse Bedeutung hat das Primulin als Entwickelungsfarbstoff in Verbindung mit anderen Farbstoffen erlangt, und zwar wird das Entwickeln mit Naphtol ebenso angewendet wie das Kuppeln mit Nitrazol bez. Azophorroth. Besonders erwähnenswerth ist die Combination mit Diaminogenblau, Diaminblauschwarz E und Diaminbraun M zur Erzeugung waschechter Färbungen, die sich im Tone zwischen Gelbbraun, Rothbraun und Bordeaux bewegen.

Das Färben wollener Stückwaaren und die Entstehung und Verhinderung der Wolken und Flecken bespricht G. Robrecht (Färbz. 1900, 349). — M. Böhler (das. S. 133) die Herstellung halbwollener Creponartikel, — S. Kapff (das. S. 313) zweifarbige Effecte in wollener Stückwaare.

Das Bronziren des auf Baumwollwaaren gedruckten Anilinschwarz nach dem Ueberfärben mit basischen Farbstoffen bespricht J. A. Rösler (Färbz. 1900, 357).

Nitrit als Reserve für Anilinschwarz und Eisfarben. Das Verfahren beruht nach W. Popielsky (Färbz. 1900, 39) darauf, dass die mittels salpetriger Säure aus salzsaurem Anilin gebildete Diazoverbindung sich einer Oxydation nicht unterzieht. Wird also ein Gewebe mit Anilinschwarzklotz imprägnirt und darauf mit einer Farbe, die Nitrit enthält, bedruckt, so entstehen auf den bedruckten Stellen Diazo-

verbindungen, die im Mather-Platt'schen Dämpfapparat die Bildung des Anilinschwarz verhindern. Diese Methode versetzt uns in die Lage, verschiedene Theerfarbstoffe auf Anilinschwarz zu drucken, ohne dabei Metalllacke zu Hilfe zu ziehen. Das Reserviren von Eisfarben durch Natriumnitrit beruht darauf, dass salpetrige Säure mit β-Naphtol Nitroso-β-Naphtol bildet, welches sich mit Diazoverbindungen nicht combinirt.

Blaurothartikel auf Garn bespricht B. H. Egger (Färbz. 1900, 206). Man färbt das zu verarbeitende Garn mit Benzopurpurin 4B roth und druckt nach dem Trocknen eine Methylenblauätzdruckfarbe darauf. Bei dem Färben ist darauf zu achten, dass nur mit Glaubersalz ohne Sodazusatz gefärbt wird, anderenfalls tritt die Druckfarbe leicht aus. Eine solche Druckfarbe wird wie folgt bereitet:

0,600 k Wasser,
0,060 „ Stärke,
0,070 „ Traganthschleim,
0,150 „ essigsaures Zinn 18° Bé. zusammen kochen, zugeben
0,040 „ Zinnsalz, sodann
0,050 „ Neumethylenblau N, gelöst in
0,200 „ Essigsäure 7° Bé., nach dem Abkühlen hineinrühren
0,150 „ Tannin, gelöst in
0,150 „ Essigsäure 7° Bé., auffüllen auf
1,500 k.

Nach dem Druck trocknen, etwa 5 Minuten dämpfen, Brechweinstein-Passage und schwach seifen. — Diese liefert recht schöne und lebhafte Farben. Dagegen ist das mit Benzopurpurin hergestellte Roth nicht besonders echt und ferner coagulirt die Druckfarbe ziemlich leicht, so dass das Drucken dann sehr schwierig ist. Diesem letzteren Uebelstande kann dadurch abgeholfen werden, dass man das rothgefärbte Garn mit Tannin und Antimonsalz beizt und die Druckfarbe ohne Tannin aufdruckt. — Grössere Echtheit erzielt man, wenn auf blaugefärbtes Garn eine Rothätze gedruckt wird, und zwar kann man für Blau die meisten blauen Diaminfarben verwenden. Besonders geeignet ist Diaminblau BX, welches allerdings nicht ganz waschecht ist, aber doch den meisten Ansprüchen genügen dürfte, sodann Diaminblau RW, welches nachgekupfert sich durch sehr gute Wasch- und Lichtechtheit auszeichnet. Auch Diaminogenblau BB, nüancirt mit Diaminazoblau R, ist für diesen Artikel anzuempfehlen, natürlich diazotirt und mit β-Naphtol entwickelt. Die Rothätze wird folgendermaassen zubereitet:

0,110 k Stärke,
0,400 „ essigsaures Zinn 18° Bé.,
1,000 „ Wasser werden zusammen gekocht, sodann zugeben
0,010 „ Zinnsalz und
0,010 „ essigs. Natron, gut durchrühren und erkalten lassen, auflösen
0,030 „ Rhodamin 6G,
0,010 „ Auramin II,
0,010 „ Safranin B superfein. dopp. (Geigy),
0,060 „ Glycerin,
0,170 „ Essigsäure 7° Bé.,
0,500 „ Wasser in die Verdickung einrühren, auffüllen auf
2,500 k.

Vor dem Drucken wird das gefärbte Garn mit Tannin und Antimon in üblicher Weise gebeizt, gewaschen und getrocknet. Sodann wird vorstehende Farbe aufgedruckt, wobei zu beachten ist, dass die Farbwalzen nicht zu viel Farbe auf die Musterwalzen auftragen, d. h. der Druck muss etwas mager aussehen, anderenfalls läuft die Aetzfarbe beim Dämpfen leicht aus, und die rothen Dessins erscheinen dann weiss gesäumt. Nach dem Druck wird $^1/_2$ Stunde gedämpft und event. schwach geseift. — Diese Art der Herstellung liefert sehr schöne und klare Färbungen, welche sich bei Verwendung von Diaminogenblau oder Diaminblau RW als Grundfarbe durch recht gute Echtheit auszeichnen. Diaminblau BX ist, wie gesagt, nicht so echt, dürfte aber in vielen Fällen genügen, besonders da die Färbungen bedeutend lebhafter sind. Wenn man Diaminblau RW anwendet, so thut man gut, nach dem Färben durch eine heisse Kupfervitriollösung durchzunehmen, allerdings wird dadurch die Nüance wesentlich grüner und stumpfer, indessen wird die Echtheit der Färbung bedeutend gesteigert. Die Nüance kann auch nach dem Kupfern etwas belebt werden, ohne dass dadurch die Aetzung erschwert würde; man übersetzt zu diesem Behufe in kalter mit Essigsäure angesäuerter Flotte mit einer geringen Menge Rhodamin 6G. Nun wird erst tannirt, mit Brechweinstein behandelt und dann gedruckt. — Ist Roth neben Marineblau zu drucken, so färbt man mit Naphtindon BB vor und druckt eine Rothätze darüber. Für gewöhnliche Anforderungen färbt man folgendermaassen. Für 50 k:

2,0 k Schmackextract,
0,2 „ Antimonin,
0,2 „ Naphtindon BB.

Gebeizt wird in bekannter Weise, nur gibt man dem Antimoninbade etwas Essigsäure zu. Nach dem Beizen spülen und sodann ausfärben; das Naphtindon wird besonders in einem Schöpfer kochend gelöst und dem Färbebade, welches kalt sein muss und im Liter 0,5 g schwefelsaure Thonerde enthält, allmählich zugegeben. Vor jedesmaligem Zugeben wird die Waare aufgeschlagen; erst wenn die ganze Farbstofflösung schon in der Flotte ist, fängt man an zu erhitzen, und zwar färbt man innerhalb $^1/_2$ Stunde von kalt bis kochend unter fortwährendem Umziehen. Die Färbung entwickelt sich erst beim Kochen. Nach dem Färben wird gut gespült und getrocknet. Das Garn ist nun zum Druck fertig und wird auf der Donath'schen Druckmaschine mit folgender Farbe bedruckt

0,84 k Stärke,
4,00 „ essigsaures Zinn 18° Bé.,
0,20 „ Glycerin und
12,00 „ Wasser werden gut verkocht,

nach dem Erkalten gibt man die ebenfalls kalte Lösung von 0,3 k Eosin GGF und 0,07 k Thioflavin S zu, gut durchrühren und 0,15 k essigsaures Chrom 25° Bé. zusetzen. Nach dem Drucken werden die Garne in der Mansarde getrocknet und $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden ohne Druck gedämpft,

eine schwache Seifenlauge kann nun noch gegeben werden, ist aber nach Egger überflüssig. — Für bessere Artikel, die neben guter Waschechtheit auch verhältnissmässig lichtecht sein müssen, wird gefärbt wie vorher angegeben, nur setzt man dem Färbebade für 50 k Garn noch 0,05 k Rhodamin 6G zu. Nach dem Färben wird gespült und auf eine Flotte mit 5 k Schmackextract heiss aufgestellt; man kann sehr gut das alte Schmackbad verwenden und braucht dann nur 4 k zuzusetzen. Das Garn bleibt etwa 4 bis 5 Stunden auf dem Schmackbade stehen, wird dann abgewunden und 1/2 Stunde auf eine Lösung von 400 bis 450 g Antimonin gestellt, spülen und trocknen. Das getrocknete Garn wird nun folgendermaassen bedruckt.

0,60 k essigsaures Zinn 18° Bé.,
0,40 „ Wasser,
0,07 „ Stärke werden verkocht und erkalten gelassen. Ebenso werden besonders
0,05 „ Rhodamin 6G,
0,015 „ Auramin II,
0,09 „ Stärke,
0,20 „ Essigsäure 7° Bé.,
0,10 „ Glycerin und
0,80 „ Wasser verkocht und kalt gerührt.

Nach dem Erkalten werden beide Theile zusammengemischt und auf 3 k aufgefüllt. Man druckt und dämpft 1/2 bis 3/4 Stunde ohne Druck. Das Roth ist sehr lebhaft und schön und ist durchaus fixirt. Es kann zwar nun noch ein schwaches Seifen erfolgen, ist aber nicht unbedingt nöthig. Der Zusatz von Rhodamin zum Färbebad hat den Zweck, die Nüance etwas röther und lebhafter zu machen, denn durch das zweite Schmack- und Antimonbad wird die ursprüngliche Nüance der Färbung bedeutend grüner.

Das Aetzen von Diaminfarben auf Garn bespricht derselbe (das. S. 256), L. Caberti (das. S. 253) die Anwendung einiger Naphtolazofarbstoffe, A. Boguslawsky (das. S. 73) schwarze Druckfarbe auf Naphtolgrund, W. Hofacker (das. S. 75) die Verwendung von Immedialschwarz im Zeugdruck zur Herstellung grauer Töne.

Angaben der Farbenfabriken. Ueber die Verwendung der Schwefelfarbstoffe berichten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp., dass eine Faserschwächung bei Verwendung von Katigenfarben nur unter ganz besonderen Umständen eintreten kann. Eine Schwächung der Faser während des Färbeprocesses ist ausgeschlossen; dem Schwefelnatrium ist keinerlei schwächende Wirkung nachzuweisen, im Gegentheil: bei einbadigen Färbungen von Schwefelfarbstoffen ohne Nachbehandlung nimmt die Stärke um 12 bis 15 Proc. zu. Einige Schwefelfarbstoffe erfordern unter gewissen Umständen eine Nachbehandlung mit Metallsalzen. Geschieht diese in der vorgeschriebenen Weise, mit höchstens 2 bis 3 Proc. Chromkali, 2 bis 3 Proc. Kupfervitriol oder Alaun und 2 bis 4 Proc. Essigsäure, 1/2 Stunde bei 50°, so

zeigt die fertige Färbung nach dem Trocknen die gleiche Stärke wie der ungefärbte Faden, also weder eine Zu- noch Abnahme. Zu reichliche Metallsalzmengen, Zusätze von Schwefelsäure und Anwendung zu heisser bis kochender Nachbehandlungsbäder können die Festigkeit des Materials beeinträchtigen, sind also zu vermeiden. — Ein Morschwerden der Waare während des Lagerns konnte bisher in keinem einzigen Falle nachgewiesen oder künstlich erzeugt werden; die vielfach angenommene Theorie von der allmählichen Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure ist durch nichts erwiesen oder auch nur wahrscheinlich gemacht. Wohl aber treten in der Weiterverarbeitung der gefärbten Waare einige Umstände auf, die unter ungünstigen Umständen ein Morschwerden der Baumwollfaser verursachen können. Dazu ist vor allem starke Hitze mit oder ohne Druck zu rechnen (Bügeln, Pressen, Dämpfen, Bügelechtmachen). Einbadige Färbungen (ohne Metallsalz), die nicht mit Mineralsäuren nachbehandelt worden sind, halten Hitze und Druck ebenso aus, wie ungefärbte Baumwolle; enthält die Färbung aber Metallsalze oder ist sie mit Säuren behandelt worden (Halbwolle, sauer überfärbt), dann kann bei unvorsichtigem Pressen oder Bügeln die Faser leiden; das zeigt sich aber sofort, wenn die Waare fertig ist; für die Annahme einer allmählich eintretenden Verrottung während des Lagerns fehlen, wie gesagt, bisher alle Anhaltspunkte. Aber auch diese Möglichkeit einer Faserschwächung wird beseitigt durch eine schwach alkalische Nachbehandlung (Seifen oder Zusatz von etwas Soda, Ammoniak u. s. w. zum Spülbade). Nach Versuchen ist bei so behandelten Färbungen auch durch Hitze und Druck nur dann eine Schwächung zu bewirken, wenn auch die ungefärbte Faser gelitten hätte, also die für Baumwolle zulässige Temperatur überschritten worden.

Katigenschwarz 2 B und Katigenblauschwarz 4 B derselben Farbenfabriken unterscheiden sich schon in directer Färbung von den älteren durch wesentlich grösseren Blaustich. Katigenblauschwarz 4 B steht im Tone bereits an der Grenze des Dunkelmarineblau und ist weniger für sich, als in Combination mit anderen Schwarzmarken zu empfehlen; Katigenschwarz 2 B stellt ein lebhaftes Blauschwarz dar, das ebenfalls noch einer Combination mit der SW-Marke für tiefere blauschwarze Töne fähig ist. Durch nachfolgendes Dämpfen wird dieser Blaustich noch bedeutend erhöht; die Marke 4 B zeigt nach dem Dämpfen ein schönes lebhaftes Schwarzblau. In ihrer Färbeweise folgen diese Farbstoffe vollständig den früheren Schwarz; sowohl direct als auch nachbehandelt (Dämpfen oder Nachbehandlung mit Chromkali und Kupfervitriol) liefern sie sehr brauchbare Färbungen. Beide zeigen alle die vorzüglichen Echtheitseigenschaften der älteren Marken, nur in der Kochechtheit stehen sie denselben um ein Geringes nach. Beide Marken eignen sich für Baumwollstückwaare auch gut zum Färben auf dem Bottich, bedürfen also nicht unbedingt des Jiggers. Katigenschwarz 2 B und Katigenblauschwarz 4B sind als Ersatz für Anilin-Oxydationsschwarz berufen. Auch für die Apparatenfärberei ist ihrer Anwendungs-

fähigkeit keine Grenze gesetzt, vielmehr liefern sie auch hier einbadige Schwarz von bis dahin unerreichter Schönheit und Einfachheit der Herstellung und Echtheit. — Färbevorschrift z. B. 20 Proc. Katigenschwarz 2B, 20 Proc. Schwefelnatrium, 8 Proc. Soda und 15 Proc. Natriumsulfat, gespült mit 3 Proc. Schwefelnatrium.

Katigengrün 2B wird nach Art des Katigenolive G auf Baumwolle unter Zusatz von Kochsalz (Glaubersalz), Soda und Schwefelnatrium gefärbt. (Letzteres ist zum Färben nicht unbedingt erforderlich, sondern kann, wo dies besonders wünschenswerth, auch weggelassen werden, jedoch wird die Nüance dann etwas trüber.) In der Nüance entspricht Katigengrün 2B etwa unserem Brillant-Benzogrün, also dem klarsten im Handel befindlichen substantiven grünen Farbstoff. Durch Nachbehandlung mit Chromkali und Kupfervitriol wird die Nüance etwas stumpfer und beträchtlich blauer. Diese Nachbehandlung dürfte aber in der Regel unnöthig sein, denn die Färbungen zeigen auch ohne Nachbehandlung mit Chromkali und Kupfervitriol eine vorzügliche Wasch-, Koch- und Lichtechtheit. Ebenso sind die Alkali- und Bügelechtheit, sowie die Echtheit gegen organische Säuren gut. Durch Uebersetzen der Färbungen mit geringen Mengen eines basischen Grüns erhält man sehr lebhafte Grüntöne. Der Farbstoff wird in der Baumwollfärberei vortheilhafte Verwendung überall da finden, wo unbedingt echte Töne verlangt werden, also bei der Fabrikation von Vorhang- und Möbelstoffen, Garnen für Buntweberei u. dgl.; auch dürfte er sich seines guten Egalisirens wegen als Combinationsfarbstoff für echte Modefarben vorzüglich eignen. Sehr schöne Nüancen liefert der Farbstoff auch auf mercerisirter Waare, sowie auf Baumwollsammet, auf letzterem namentlich beim Uebersetzen mit etwas basischem Grün. Die mit Katigengrün 2 B hergestellten Färbungen lassen sich, ähnlich denen von Katigenschwarz, mit Oxydationsmitteln ziemlich gut weiss ätzen. — Färbevorschrift:

Man färbt unter Zusatz von

10 Proc. Glaubersalz,	50 Proc. Glaubersalz,
1 „ Soda,	5 „ Soda,
2 „ Schwefelnatrium.	5 „ Schwefelnatrium.
1 Stunde kochen.	1 Stunde kochen.

Katigenschwarz SW und TG lösen sich zwar grösstentheils in heissem Wasser und noch besser bei Gegenwart von Natronlauge, aber es ist zu beachten, dass eine derartige Lösung zum Färben vollständig ungeeignet ist, da der Farbstoff nicht in der zur Aufnahme seitens der Baumwolle geeigneten Form gelöst ist; was an Farbstoff aufzieht, lässt sich durch Spülen fast vollständig wieder abziehen. Eine zum Färben geeignete Lösung, welche auch bei Zusatz von Kochsalz und Glaubersalz absolut klar bleibt, ist nur auf gleichzeitigen Zusatz von Schwefelnatrium zu erhalten. Ferner ist bei genügendem Schwefelnatriumzusatz ein unegales Färben ausgeschlossen, selbst wenn z. B. in der Garnfärberei, wie üblich, die Waare beim Ausfärben zu etwa $^1/_4$ ausserhalb des Bades bleibt. Ausserdem wird noch Soda dem Bade zugesetzt; dieser Zusatz

hat den Zweck, die durch event. Härte des Wassers bedingten Uebelstände (Ausfallen, Abrussen u. s. w.) zu beseitigen, und verleiht ausserdem dem Schwarz grössere Fülle und Tiefe. — Flotte, Schwefelnatrium und Kochsalz (oder Glaubersalz) müssen in ganz bestimmten, von einander abhängigen Mengenverhältnissen stehen, in dem Sinne, dass bei kurzer Flotte verhältnissmässig mehr Schwefelnatrium erforderlich ist, um eine gute, auch beim Abkühlen nicht schleimig werdende Flotte zu erhalten; dafür kommt man auch mit weniger Kochsalz aus; ist man andererseits durch irgend welche Verhältnisse genöthigt, mit längerer Flotte zu arbeiten, so muss man selbstverständlich mehr Kochsalz anwenden, um auf dieselbe Tiefe zu kommen, und dies ist eben nur angängig, wenn der Schwefelnatriumzusatz entsprechend bemessen wird, damit der Farbstoff sicher gelöst bleibt. Ein untrügliches Anzeichen dafür, dass Schwefelnatrium und Kochsalz nicht im richtigen Verhältnisse vorhanden sind, ist beispielsweise in der Strangfärberei das sofortige röthliche Bronziren auf der nicht untergetauchten Garnoberfläche; diese Erscheinung darf nicht auftreten. — Färbevorschriften: Katigenschwarz SW oder TG auf Strang. (Gewöhnliche Färbebottiche mit Dampfzuleitung und geraden Holzstäben.)

1. Bad.

20	Proc.	Katigenschwarz,
20 bis 15	„	Schwefelnatrium,
8	„	Soda,
50 bis 60	„	Kochsalz oder calc. Glaubersalz.

Flottenverhältniss nach dem Abstellen des Dampfes 1:16 bis 17.

Die Soda wird zuerst dem kochenden Bade zugesetzt, event. bei grösserer Härte des Wassers der ausgeschiedene Kalkschaum abgeschöpft und der besonders mit dem Schwefelnatrium zusammen gelöste Farbstoff durch ein Sieb zugegeben. Kurzes Aufkochen, bis die Flotte vollständig dünn und klar erscheint (das sicherste Merkmal hierfür ist, dass beim längeren Aufwallen des Bades sich bildender Schaum bläulich weiss und klar ist, ohne feste Farbstoffpartikelchen mitzuführen). Eingehen mit dem vorher in Soda abgekochten und geschleuderten Garne in das schwach kochende Bad; nach 5- bis 6maligem Umziehen kann der Dampf vorläufig abgestellt werden; durch zeitweilige Dampfzufuhr wird die Temperatur des Bades auf etwa 90° gehalten. Das Garn ist etwa alle 10 Min. umzuziehen. Nach 1 bis $1^1/_4$ Stunde wird jede Lage nach direct vorhergehendem gründlichem Umziehen stockweise ausgequetscht oder abgewrungen und sofort in das reichlich bemessene Spülbad gebracht. Das Spülen und Schwenken hat unbedingt so lange zu erfolgen, bis das Wasser nicht mehr bläulichgrün gefärbt ist (4 bis 5 *l* Wasser). Das erste Spülbad wird in der Regel mehrmals benutzt und zum Auffrischen des Farbbades verwendet. Soll das Garn nicht nachbehandelt werden, so wird nach dem Spülen kochend heiss $^1/_4$ Stunde geseift mit Seife und etwas Soda (Verhütung der Bildung von Kalkseife in hartem Wasser). Wird die in der Aufsicht vollere und blauere Nüance des

nachbehandelten Katigenschwarz gewünscht, so bestelle man das Nachchromirungsbad mit:

1.	2¼ Proc. Chromkali 3 „ Essigsäure 3 „ Alaun	oder	2.	2 Proc. Chromkali 2 „ Kupfervitriol 3 „ Essigsäure.	

Das nach Methode 1. erzielte Schwarz zeigt starken Blaustich und Lebhaftigkeit; nach 2. wird ein sattes, volles Tiefschwarz erzielt. — Das auf 60 bis 70° angewärmte Bad wird zuerst mit der Essigsäure versetzt, dann folgen die Metallsalze; eingehen bei dieser Temperatur, gut umziehen, zum Kochen treiben, 15 bis 20 Minuten kochen; bei den obigen Mengenverhältnissen ist das Bad nach dieser Zeit nahezu vollständig entfärbt. Wenn gut gespült worden ist, muss die angegebene Essigsäuremenge ausreichen; bei weichem Wasser sind auch 2 bis 2,5 Proc. schon genügend. Es empfiehlt sich jedoch immer, wenn man mit den Wasserverhältnissen nicht ganz vertraut ist, nach Zugabe der Essigsäure und auch nach dem ersten Umziehen des Garnes mit blauem Lackmuspapier sich davon zu überzeugen, dass letzteres ganz schwach roth gefärbt wird. — Gut spülen, bez. seifen wie oben, oder im letzten Spülbade mit etwas Ammoniak behandeln, um dem Garne den knirschenden Säuregriff zu nehmen. — Auf stehendem Bade kann mit der Farbstoffmenge auf etwa 10 bis 13 Proc. herabgegangen werden; Soda und Kochsalz sind nur in dem Maasse nachzusetzen, als man Flotte mit dem Material herausnimmt, während es für die Schwefelnatriummenge rathsam ist, nicht unter 5 bis 6 Proc. zu gehen, da letzteres beim Färben durch Oxydation gewissermaassen mit verbraucht wird.

Auf stehender Flotte ergeben sich z. B. folgende Verhältnisse:

	I. Bad	II. Bad	III. Bad	IV. Bad
Katigenschwarz SW	20 Proc.	17 Proc.	13 Proc.	10 Proc.
Schwefelnatrium	20 „	15 „	10 „	8 „
Soda	8 „	5 „	4 „	3 „
Kochsalz oder Glaubersalz . .	60 „	20 „	10 „	10 „

Mit den Verhältnissen des IV. Bades kann dann weiter gefärbt werden.

Katigenschwarz SW oder TG auf Cops. In der Copsfärberei zeigt es sich besonders, dass ohne gewisse Mengen Schwefelnatrium keine brauchbaren Resultate erzielt werden können; es ist dringend davor zu warnen, hier mit weniger als 15 bis 20 Proc. Schwefelnatrium auf 1. Bad anzufangen, da sonst sicher stark bronzige, sehr reibunechte Copse erhalten werden. Aus demselben Grunde ist auch statt Kochsalz Glaubersalz zu empfehlen, da das Kochsalz oft stark magnesiahaltig ist und letztere mit dem Farbstoffe einen schleimigen, sehr schwer zu beseitigenden Niederschlag gibt.

1. Bad.

20 Proc. Katigenschwarz,
25 bis 20 „ Schwefelnatrium,
8 „ Soda,
80 „ Glaubersalz.
(Flottenverhältniss etwa 1:20 bis 22.)

Wie bei der Strangfärbung angegeben, mit dem Farbstoffzusatz verfahren und zuerst nur 40 Proc. (also die Hälfte) Glaubersalz zugeben und aufkochen, die mit Soda (oder besser etwas Natronlauge) ausgekochten Cops in das kochende Bad einbringen und unter Kochen 1 bis 1 1/4 Stunde färben; die zweite Hälfte Glaubersalz wird nach der ersten halben Stunde zugesetzt. Dann wird gut gespült, und wenn die Einrichtung vorhanden, 1/4 Stunde durch Durchblasen von Dampf und Luft vorgetrocknet. Vor dem Trocknen ist bei hartem Wasser ein Spülen mit etwa 1 bis 2 Proc. Essigsäure erforderlich, da sich der Kalk sonst als weisser Anflug auf den Copsen unangenehm bemerkbar macht. Die Nüance des so erhaltenen Schwarz ist sehr schön und voll, mit schwachem Blaustich, und dürfte wahrscheinlich in den allermeisten Fällen genügen. Eine etw. Nachbehandlung geschieht mit denselben Procentsätzen wie bei Strang angegeben. — Auf alten Bädern geht man wie bei der Strangfärberei ebenfalls auf 10 bis 13 Proc. Farbstoff zurück.

Katigenschwarz auf Stückwaare (Jigger). Nach folgender Vorschrift erzielt man ein vollständig egales, tiefes, volles Schwarz als Ersatz für Oxydationsschwarz auf dem gewöhnlichen Jigger.

20 Proc. Katigenschwarz SW,
20 „ Schwefelnatrium,
8 „ Soda,
50 „ Kochsalz oder Glaubersalz;
eventuell nachbehandeln mit:
2 1/4 „ Chromkali,
3 „ Alaun,
3 „ Essigsäure.

Es ist darauf zu achten, dass das Stück gut gespült wird, da Spuren von zurückgebliebenem Schwefelnatrium leicht die spätere Oxydation beeinträchtigen können, wodurch das Schwarz an Fülle und Blaustich verliert.

Katigen-Chrombraun 5 G soll besonders als Gilbe zum Tönen der übrigen Katigenfarbstoffe verwendet werden. Der Ton ist direct gefärbt (mit Kochsalz, Soda und Schwefelnatrium), ein Braun, das jedoch wegen seiner geringen Lichtechtheit ohne Interesse ist. Mit Chrom und Kupfer nachbehandelt geht dieses Braun in ein stumpfes Altgold über. Der Farbstoff, welcher gut egalisirt, lässt sich mit den anderen Katigenfarben für Modetöne combiniren und ergibt u. a. mit Katigenschwarzbraun N zusammen die bekannten Khakitöne.

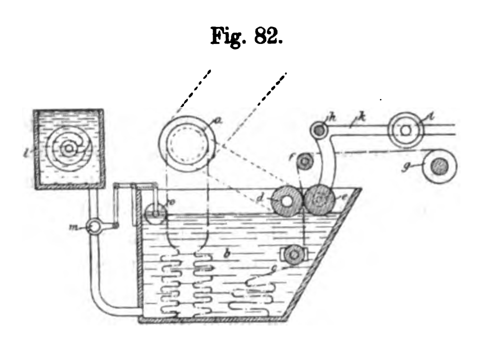
Sulfogen S der Farbwerke Mühlheim soll folgende Vorzüge haben: 1. Ist beim Färben kein Schwefelnatrium nöthig. 2. Braucht man den Farbstoff während des Färbens vor der Berührung mit der Luft nicht zu hüten. 3. Braucht man wegen des ihm eigenen guten Egalisirungsvermögens nicht ständig umzuziehen, sondern bei dunkler Nüance genügt es, wenn man das Garn in der kochenden Flotte untersteckt und alle 10 Minuten einmal umzieht. 4. Braucht man keine stehenden Bäder, sondern kann das Bad ausziehen. Der Farbstoff kann benutzt werden zu Färbungen wie mit den bekannten substantiven bez. directen

Baumwollfarbstoffen und soll Resultate liefern, die den substantiven Braun, sowohl in Licht- wie Waschechtheit überlegen sind. — Durch eine weitere Behandlung solcher Färbungen kann man Töne von den hellsten Grau bis zu den dunkelsten Braun erreichen. Es lassen sich auf diese Weise dunkelschwarzbraune Töne erzielen, die sich einem reinen Schwarz schon so weit nähern, dass nur ein geringes Uebersetzen mit einem blauen Farbstoff (wie Euxogenblau) genügt. Sulfogen S lässt sich daher als einbadiges substantives Grau oder Braun, als zweibadiges echtes Grau oder Braun, als zweibadiges Schwarz und als dreibadiges echtes Schwarz benutzen. — Erwähnenswerth ist, dass Sulfogen S auch mit substantiven Farbstoffen zusammen gefärbt, dadurch also die Nüance der Färbungen in der mannigfaltigsten Weise verändert werden kann. Auch lässt sich Sulfogen S gut mit basischen Farbstoffen übersetzen. Aber ebenso, wie bei der Combination mit substantiven Farbstoffen haben diese Uebersetzungen mit Ausnahme von Euxogenblau nicht die gleiche Echtheit wie die Färbungen von Sulfogen S selbst. — Für substantives Grau und Braun bestellt man das Bad mit etwa 200 bis 250 *l* kochendem Wasser für 10 k Waare und je nach der Tiefe der zu färbenden Nüance mit 0,1 bis 1,4 k Farbstoff und der doppelten Menge calc. Soda. Man lässt aufkochen, geht mit dem abgekochten Garn ein, fügt alsdann die zehnfache Menge Glauber- oder Gewerbesalz (vom angewendeten Farbstoff) zu, färbt etwa $^1/_2$ bis 1 Stunde kochendheiss und spült. — Für echtes Grau und Braun bringt man die nach 1. gefärbte Baumwolle nach dem Spülen in ein kaltes Bad, welches $^1/_3$ Kupfervitriol (vom angewandten Farbstoff) enthält, bewegt darin kalt während $^1/_2$ Stunde, spült und trocknet. Fügt man demselben Bade noch die gleiche Menge Chromkali, wie Kupfervitriol und 2 g Essigsäure 8° Bé. im Liter zu, so wird die Nüance brauner; diese letztere Manipulation ist jedoch ausschliesslich für mercerisirte Baumwolle anzuwenden. — Für echtes Schwarz färbt man wie oben angegeben, aber (für 10 k Waare) mit 1,2 k Farbstoff, geht dann ins Kupfervitriolbad, fügt diesem eine Lösung von 100 g Euxogenblau S und 3 g Essigsäure 8° Bé. zu, zieht $^1/_2$ Stunde um, treibt innerhalb dieser Temperatur bis nahe zum Kochen, spült und passirt ein warmes Bad, welches eine Emulsion von Olivenöl und Soda enthält, ringt ab oder schleudert und trocknet. — Sehr echtes Schwarz erzielt man, indem man nach dem Färben mit Euxogenblau auf ein frisches kaltes Bad geht, welchem man die Lösung von 200 g Tannin und 100 g Brechweinstein zufügt, und innerhalb $^1/_2$ Stunde zum Kochen erwärmt.

Färben mit Schwefelfarbstoffen. Die Schwefelfarbstoffe haben die Eigenschaft, sich während des Färbeprocesses an denjenigen Stellen, wo die imprägnirte Waare mit der Luft in Berührung kommt, zu oxydiren, wobei sich mehr oder weniger erhebliche Mengen gefärbter Oxydationsproducte schichtenweise auf der Waare ablagern, festsetzen und dadurch eine fleckige und streifige Färbung verursachen. Hölken & Cp. haben daher einen Apparat construirt, der die Entstehung von

Flecken beim Färben von Schwefelfarbstoffen auf das geringste Maass reduciren soll. Bei demselben wird das Gewebe beim Färbeprocess in Strangform in bekannter Weise mittels eines Führungshaspels *a* (Fig. 82) durch die im Färbebottich *b* befindliche Farbflotte geführt. Nach vollendetem Färbeprocesse werden alsdann Anfang und Ende der Waare getrennt und das Ende vom Haspel in die heisse Farbflotte geführt, so dass die Waare vollkommen von dieser bedeckt ist. Alsdann wird der Anfang der Waare um die im Bottich *b* gelagerte Führungswalze *c* gelegt und zwischen zwei horizontale Quetschwalzen *d* und *e* über eine zweite Leitwalze *f* nach einer Aufzugsvorrichtung *g* geführt. *i*, *k* und *h* dienen zum Anpressen der Walze *e* an die Walze *d*. Das Wesentliche dieser Vorrichtung besteht darin, dass die Walzen *e* und *d* in solcher Höhe gelagert sind, dass sie etwas in die Flotte hineintauchen. Die Anmelder haben nämlich die Beobachtung gemacht, dass die an der Luft entstandenen Oxydationsproducte von der heissen Farbflotte reducirt und fortgenommen werden. Das System *l*, *m* und *o* (Schwimmer) dient dazu, den Flottenspiegel stets auf constantem Niveau zu halten. — Die Société Anonyme de St. Denis und H. R. Vidal schreiben für 50 k Waare eine Behandlung in einem 10 hl enthaltenden, 40 bis 50° warmen Bade, welches mit 5 k Kaliumbichromat und 5 k Schwefelsäure beschickt ist, vor. Der grossen Schwefelsäuremenge wegen (10 Proc. vom Gewicht der Waare) soll die Behandlung nur $^1/_2$ Stunde dauern. Dann wird gespült und event. geseift, oder mit $^1/_2$ Proc. Soda und $^1/_2$ Proc. Sulforicinat zum Zwecke des Geschmeidigmachens der Waare nachbehandelt. — Casella & Cp. schreiben nur 2 Proc. Kaliumbichromat, 2 Proc. Kupfervitriol und 2 Proc. Essigsäure vom Gewicht der Waare vor, erhöhen aber die Temperatur dieses schwachen Fixirungsbades auf 90 bis 95°, also fast bis zur Siedehitze. Die Behandlung beschränken sie auf $^1/_2$ Stunde. Ein längeres Verweilen der Waare im Fixirungsbade würde in beiden Fällen ein Mürbewerden derselben herbeiführen. — Die Behandlungsdauer von $^1/_2$ Stunde genügt nun nach Hölken & Cp. keineswegs zu einer vollständigen Oxydation der Farbe. Sie erscheint je nach dem Stadium der Oxydation als grün, grau oder blaustichiges Schwarz. Der Farbenton wechselt, je nachdem Luft und Licht auf die Farbe nachträglich einwirken können. Auch durch einfaches Lagern verändert sich der Farbenton in Folge von Nachoxydation. Dagegen erscheint vollständig entwickeltes Schwarz, welches mit schwarzen Schwefelfarbstoffen gefärbt ist, als ein ausgesprochenes Tiefdunkelbraun,

Fig. 82.



wie oxydirtes Anilinschwarz und entwickelt sich erst im Seifenbade durch Einwirkung der Fettsäure zu einem gleichmässigen, gegen Licht, Luft, Alkalien und Säuren fast unempfindlichen Tiefblauschwarz. Um zu dieser vollständigen Oxydation der Farbe zu gelangen, geben Hölken & Cp. der im Oxydationsbade behandelten und darnach gut ausgewaschenen Waare eine Nachbehandlung durch Aushängen während 6 bis 12 Stunden in heisser, feuchter Luft. Erst dann wird geseift und mit Essigsäure avivirt. Man erhält thatsächlich so sehr gute Resultate. — Nach ferneren Angaben von Hölken & Cp. (Pat. 107 222) sind die nur mit Kaliumbichromat und Säure nachbehandelten Schwarzfärbungen aus Schwefelfarbstoffen zum Theil insofern nicht waschecht, als sie im heissen Seifenbade mitbehandelte weisse Waare blau anfärben. Sehr stark zeigt sich dieses Abfärben, wenn die in Seifenlösungen behandelte Waare noch gespanntem Dampfe ausgesetzt wird. Die mit Kupfervitriol, Kaliumbichromat und Essigsäure oder mit Kupfervitriol und Essigsäure behandelten Schwarzfärbungen bluten zwar nicht oder nur wenig auf mitbehandelte weisse Waare ab, sind aber mit einem Fehler behaftet, welcher sich sehr störend bemerkbar macht, sobald so behandeltes Schwarz mit roher oder weisser Wolle zu gemischter Waare verwebt wird. Beim Dämpfen derartiger Gemische verbindet sich das der entwickelten Baumwolle noch anhaftende Kupfersalz mit dem in jeder Wolle bis zu 3,6 Proc. vorhandenen Schwefel zu Schwefelkupfer, welches sich als gelbbraune, unzerstörbare Farbe in der Wolle festsetzt und ihr Ausfärben in hellen lebhaften Farben unmöglich macht. Diesen Uebelstand der Bildung eines gefärbten Metallsulfids nun vermeiden Hölken & Cp. in der Weise, dass sie Metallsalze zum Entwickelungsbade der Schwefelfarbstofffärbungen zusetzen, welche eine ungefärbte Schwefelverbindung liefern. Und zwar lassen sich mit Zinksalzen die günstigsten Resultate erzielen.

Die Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiqes de St. Denis, welche den ersten wichtigen Schwefelfarbstoff in den Handel brachte (Vidalschwarz), empfiehlt die Nachbehandlung der mit Schwefelfarbstoffen gefärbten Baumwolle mit Kupferchlorid und Kaliumbichromat ohne jeden Zusatz von Säuren. Es werden 3 Proc. Kupferchlorid oder 2 bis 3 Proc. Kupferchlorid zusammen mit 1 bis 2 Proc. Kaliumbichromat empfohlen. Die Temperatur des Bades beträgt etwa 90° und die Waare wird in diesem Bade $^1/_2$ bis 1 Stunde umgezogen. Die Verwendung von Kupferchlorid bedingt die Entstehung grünstichiger, die Verwendung von Kupferchlorid und Kaliumbichromat aber die Entstehung blaustichiger Nüancen. In Folge der Abwesenheit jeglicher Säuremengen in dem Färbebade leidet die gefärbte Faser beim Dämpfen in keiner Weise. — Nach Angaben der gleichen Firma (Franz. Pat. 288 513) fallen die Färbungen mit Schwefelfarbstoffen auf Tanninbeizen dunkler aus. Die Baumwolle kann sowohl mit Tannin allein als auch mit Tannin und Metallverbindungen zusammen, endlich aber auch mit Metalloxyden allein gebeizt

werden. Zu ganz besonders dunklen Färbungen gelangt man, wenn die tannirte Baumwolle zuvor noch durch eine Lösung von holzessigsaurem Eisen gezogen wird, oder wenn auf der Faser zuvor Manganbister niedergeschlagen wird. Die Nachbehandlung der Färbungen geschieht gleichfalls mit Kupferchlorid und Kaliumbichromat. Bei Verwendung von Mangansalzen als Beize fallen die Färbungen rothstichig, mit Chromsalzen gelbstichig, mit Eisensalzen braunstichig und mit Kupfersalzen grünstichig aus. Die echtesten Färbungen erhält man durch Nachbehandlung mit Kupferchlorid oder Kupferchlorid und Kaliumbichromat. Die Echtheit ist weniger gross bei Verwendung von Bichromat allein, immerhin wird dadurch die verhältnissmässig einfache Färbemethode der Schwefelfarbstoffe nicht unwesentlich vertheuert.

Umwandlung von Schwefelfarbstoffen in anders gefärbte Producte auf der Faser, speciell des Immedialschwarz, nach Casella & Cp. (Franz. Pat. 278 744). Behandelt man Baumwollwaaren, welche mit dem Farbstoffe aus Oxydinitrodiphenylamin (Schwefelfarbstoff = Immedialschwarz) gefärbt worden ist, mit Wasserstoffsuperoxyd, so schlägt die schwarze Farbe in Dunkelblau um. — In ähnlicher Weise wie das Wasserstoffsuperoxyd wirkt auch der Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von überhitztem Wasserdampf oder von Dampf unter Druck auf mit Immedialschwarz oder mehreren anderen Schwefelfarbstoffen gefärbte Baumwolle ein, indem hier gleichfalls ein Farbenumschlag nach Blau eintritt. Wesentlich für das Gelingen der Umfärbung des Immedialschwarz auf Baumwolle durch Dämpfen ist, dass die Faser mit einem deutlichen Ueberschusse an Alkali versehen ist. Dieses letztere Verfahren ist in erster Linie für Gewebe geeignet, während das Entwickeln mit Wasserstoffsuperoxyd mehr für Garne zu empfehlen ist, sofern nicht auch hier das billigere und einfachere Verfahren des Dämpfens, obwohl es nicht ganz so lebhafte Töne liefert wie die Wasserstoffsuperoxyd-Entwickelungsmethode, vorgezogen wird.

Immedialschwarz. Nach Casella & Cp. führt man die zuvor ausgekochte Waare trocken oder doch gut abgepresst mit ein oder zwei Durchzügen durch die sog. Continue-Kufe. Dann geht die Waare durch einen kleinen Waschkasten mit Spritzrohr, damit sie möglichst unmittelbar nach dem Abquetschen gespült wird. Das Bad wird besetzt mit 15 bis 20 g Immedialschwarz, 7,5 bis 10 g Schwefelnatrium, 3 g calc. Soda und 15 bis 20 g Kochsalz für 1 *l* Flotte. Man treibt zum Kochen, sperrt den Dampf ab und geht mit der Waare ein. Man färbt in der Regel bei 80 bis 90°; in einzelnen Fällen, namentlich bei leicht durchfärbender Waare genügt auch eine niedrigere Temperatur (etwa 50°). Zum Erwärmen des Bades dient ein Schlangenrohr aus Eisen. Die Anwendung von Kupferröhren, wie überhaupt irgend welcher Kupfertheile ist auszuschliessen. Die Dauer eines Durchzuges beträgt etwa 3 bis 4 Minuten. Nach dem Färben werden die Stücke gut gespült und mit Kupfervitriol oder Chromkali nachbehandelt. — Für die Foulardmaschine wird das Bad für 1 *l* Flotte besetzt mit etwa 20 bis 30 g

Farbstoff, 6 g Schwefelnatrium, 2 g Türkischrothöl, 15 g Kochsalz und 10 bis 15 g Dextrin. Das Foulardiren erfolgt bei einer Temperatur von 70 bis 80° und zwar je nach Bedarf mit zwei oder mehrmaliger Passage. Hierauf lässt man die Waare 1 bis 2 Stunden ruhig liegen, wäscht sie dann tüchtig und trocknet oder unterwirft sie vor dem Trocknen einer Nachbehandlung mit 3 Proc. Kupfervitriol. Ausserdem wird die Waare neben Kupfervitriol auch mit Chromkali oder einem Gemisch beider Salze behandelt. Durch Chromkali wird die Nüance bläulicher, durch Kupfervitriol tiefer. Bei gleichzeitiger Anwendung beider hat man es durch Verschiebung der Mengen in der Hand, die Nüance zu regeln. — Die Nachbehandlung geschieht entweder auf dem Jigger oder auf der Foulardmaschine bei 75 bis 80° und zwar genügen meistens 1 bis 2 Durchzüge. Hierauf wird in kaltem Wasser gespült, getrocknet und wie üblich appretirt.

Schwefelschwarz T extra der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zieht wie andere substantive Baumwollfarben im kochenden Bade direct auf Baumwolle und pflanzliche Fasern. Ausser den üblichen Zusätzen wie Glaubersalz und Soda wendet man zur Lösung des Farbstoffes Schwefelnatrium an. Die Waare soll während des Färbens so wenig wie möglich mit der Luft in Berührung kommen und nach dem Herausnehmen gleich abgequetscht werden; es darf nur mit hölzernen und eisernen Gefässen und Geräthschaften gearbeitet werden, da Schwefelnatrium Kupfer, Blei, Bronze und Messing stark angreift. — Für 50 k abgekochtes Baumwollgarn werden 10 hl Wasser in der zum Färben bestimmten Kufe, die mit geschlossener Dampfschlange und einem Paar Quetschwalzen versehen ist, zum Kochen gebracht und 5 k calc. Soda darin gelöst. Dann werden in einem Fasse von etwa 60 *l* Inhalt 5 *l* Natronlauge 40° Bé. mit 30 *l* kochenden Wassers verdünnt und 4,5 k Farbstoff durch Umrühren damit angeteigt. Dazu werden 20 k kryst. Schwefelnatrium gegeben. Dann wird aufgekocht, wobei der Farbstoff vollständig in Lösung geht. Alles zusammen wird ins Färbebad eingetragen, dem noch 50 k calc. Glaubersalz zugesetzt werden; hierauf wird nochmals aufgekocht; der Dampf abgestellt und abgeschäumt. Man geht mit dem abgekochten Garn ein, zieht dreimal hinter einander und dann jede Viertelstunde einmal um. Man färbt 1 bis $1^1/_2$ Stunde schwach kochend und hält das Garn immer gut von der Flotte bedeckt. Beim Herausnehmen quetscht man das Garn möglichst gründlich ab, um Verlust von Flotte zu vermeiden und spült sogleich 3- bis 4mal, bis das Spülwasser farblos abläuft.

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Cp. Floridaroth G und B sind für die Wollgarnfärberei, die Damenstofffärberei und die Färberei mit sauren Azofarben im Allgemeinen ganz besonders geeignet, da sie bei kochendem Eingehen in schwefelsaure Bäder egalisiren. Wolle wird unter Zusatz von 10 Proc. Glaubersalz und 4 Proc. Schwefelsäure 66° Bé. kochend, Seide in mit Schwefelsäure gebrochenem Bastseifenbade gefärbt. Im neutralen Bade zieht Floridaroth nicht

auf Wolle. Durch Chromkali schlägt die rothe Färbung in Violettschwarz um.

Domingochromroth G und B. Ersteres gibt auf Wolle im essigsauren Bade gefärbt, sowohl direct als nachchromirt oder auf Chromsud ein lebhaftes, gelbstichiges Scharlach, mit der B-Marke ein lebhaftes, bläuliches Bordeaux. Für lose Wolle, Kammzug, Garn und Stückwaare setzt man einem etwa 35 bis 40° warmem Bade 10 Proc. Glaubersalz, 1 Proc. Essigsäure für hellere Töne oder 2 Proc. Essigsäure für dunklere Töne und den Farbstoff zu, erwärmt innerhalb $^1/_2$ Stunde zum Kochen, kocht $^1/_2$ Stunde, setzt für hellere Töne etwa 1 Proc., für dunklere etwa 2 Proc. Essigsäure nach und kocht noch $^1/_2$ Stunde. Ist das Bad ausgezogen, wird im gleichen Bad $^1/_2$ Stunde mit etwa 2 Proc. Fluorchrom oder 1,5 Proc. Chromkali nachchromirt. — Auf chromgebeizte Wolle geht man in ein 40° warmes Bad ein, welches etwa 1,5 bis 2 Proc. Essigsäure für dunklere Töne enthält, erwärmt in $^1/_2$ Stunde zum Kochen und kocht bis ausgezogen. Für dunklere Töne wird kaum noch 1 Proc. Essigsäure zum vollständigen Ausziehen nachgesetzt werden. Da die Farbstoffe auch im neutralen Bade auf Wolle und Baumwolle ziehen, finden sie auch Verwendung für Halbwolle. Gefärbt wird unter Zusatz von 20 Proc. Glaubersalz $^1/_4$ Stunde kochend, alsdann lässt man ohne weiteres Erwärmen $^3/_4$ bis 1 Stunde nachziehen. Die Baumwolle färbt sich bläulicher an als die Wolle; es empfiehlt sich daher, etwas Mikadogelb zum Tönen der Baumwolle zu verwenden. Bei Domingochromroth B kann man auch die Wolle mit Säureviolett 4BO nüanciren. — Auf Seide und Gloria ziehen die beiden neuen Marken am besten im essigsauren Bade. — Halbseide färbt man mit 2 g Seife und 4 g Glaubersalz (im Liter) $^1/_2$ Stunde bei 90° und lässt $^3/_4$ Stunde ohne weiteres Erwärmen nachziehen. — Jute wird unter Zusatz von 15 Proc. Glaubersalz 1 Stunde kochend gefärbt.

Domingochromschwarz 6B in Combination mit basischen Farbstoffen auf Halbwollstoff (mercerisirt) und Säurefarbstoffe auf modernem Halbwollstoff. Nach Angabe derselben Firma wird Wolle mit 3 Proc. Domingochromschwarz 6B vorgefärbt, indem man unter Zusatz von 10 Proc. Glaubersalz und 10 Proc. Weinsteinpräparat eingeht, nach $^1/_2$stündigem Kochen noch 2 bis 3 Proc. Schwefelsäure 66° Bé. nachsetzt und $^1/_2$ Stunde weiter kocht. Nach dem Färben ist gründlich zu waschen, schleudern und mit Tannin und Brechweinstein behandeln und mit den basischen Farbstoffen von kalt bis heiss ausfärben.

Domingoblauschwarz B, BN, 2B und 2BN zeichnen sich besonders durch schöne blaue Uebersicht aus. Man färbt unter Zusatz von Glaubersalz und Natriumbisulfat. Domingoblauschwarz B ist in der Uebersicht dem Blauholzschwarz sehr ähnlich. Die Lichtechtheit ist sehr gut. Alkali-, Säure-, Wasser-, Schwefel- und Schweissechtheit sind gut, desgleichen die Bügel- und Decaturechtheit. Sämmtliche Domingoblauschwarzmarken sind nicht walkecht und werden es auch durch Nachbehandlung mit Metallsalzen (Chromkali u. s. w.) nicht. Die Nüance

wird jedoch durch Nachbehandlung mit Kaliumbichromat nicht verändert. Für die Halbwollfärberei sind die neuen Farbstoffe von grossem Werthe, da sie Wolle im neutralen Bade anfärben. Die den Buchstaben N enthaltenden Marken sind etwas schwächer als die beiden anderen Marken.

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. machen noch folgende Angaben: Echtroth PR extra zeigt ein ziemlich gutes Egalisirungsvermögen, und eignet sich wegen seiner Billigkeit sehr gut zur Herstellung von Bordeauxtönen, sowie als Bläue für lebhaftere Scharlachtöne. Echtroth PR extra wird unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure gefärbt. Seine Echtheitseigenschaften entsprechen denjenigen der älteren bekannten Echtrothmarken. Im Wolldruck eignet sich Echtroth PR extra für directen Aufdruck, auch lässt es sich für Seidendruck verwenden. Die Färbungen sind mit Zinnsalz und Zinkstaub gut ätzbar. Beim Färben von Gloria wird die Wolle etwas kräftiger angefärbt als die Seide, beim Färben von Halbwolle färbt sich nur die Wolle.

Diamantbraun R soll sich gleichwie die Marke 3R durch gute Walk-, Licht- und Decaturechtheit auszeichnen. Es steht in dieser Beziehung auf etwa gleicher Stufe mit Säureanthracenbraun R, W und T. Es unterscheidet sich von der 3R-Marke durch etwas sattere und weniger rothe Färbungen. Man färbt auf chromgebeizte Waare; indessen kann der Farbstoff auch im sauren Bade gefärbt und mit Chromkali nachbehandelt werden. Im letzteren Falle zeigen die Färbungen eine etwas gelbere Nüance. Die neue Marke lässt sich mit gleich gutem Erfolge sowohl für Garn wie für Stückwaare verwenden.

Plutoorange G besitzt eine gute Lichtechtheit und gibt Töne vom zarten Crême bis zum lebhaftesten Orange. Von besonderem Interesse sind die Färbungen auf Baumwolle, Halbseide und Seide, da die Waschechtheit der Baumwoll- als auch der Seidenfärbungen und ebenso die Wasserechtheit auf Seide gut ist. Mit Benzonitrol in Teig nach dem Kuppelungsverfahren behandelt, gibt der Farbstoff auf Baumwolle gelbbraune Töne von guter Waschechtheit. Die directen Färbungen sind mit Zinnsalz und Zinkstaub gut weiss ätzbar. Plutoorange G liefert auch beim Diazotiren und Kuppeln gelbbraune bis rothbraune Färbungen von guter Waschechtheit. (Vgl. J. 1899, 1010.)

Benzoechtscharlach 4BS ist ein rother, säureechter Farbstoff von der Nüance des Benzopurpurin 4B. Er ist ausser für Baumwolle auch für die Färberei von Halbseide geeignet, da er im alkalischen Bade die Seide fast weiss lässt und diese in Folge der Säureechtheit im sauren Bade überfärbt werden kann. Auch in der Halbwollfärberei bietet er Vortheile, weil er im neutralen Bade die Baumwolle besser deckt als die Wolle. — Die Baumwollfärbungen sind mit Rhodanzinnoxydul weiss ätzbar, während mit essigsaurem Zinn-Zinnsalz nur eine Halbätze erzielt wird. Zinkstaub ätzt weiss. Der Farbstoff eignet sich zum Klotzen im Baumwolldruck, ferner zum Bedrucken von Wolle, Seide und Halbseide.

Benzonitrolbordeaux G wird mit Glaubersalz und Soda gefärbt und in bekannter Weise mit Benzonitrolentwickler gekuppelt. Die Nüance ist, direct gefärbt, ein blaustichiges Bordeaux, das durch die Benzonitrolkuppelung an Tiefe zunimmt. Der entwickelte Farbton entspricht ungefähr der des Alizarin-Bordeaux auf Thonerdebeize. Neben der Eigenfarbe dürften auch Mischfarben von Benzonitrolbordeaux mit anderen Nitrolfarben (Roth-Braun u. s. w.) von Interesse sein.

Benzoechtorange S zieht unter Zusatz von Glaubersalz und Soda auf Baumwolle gut und besitzt ebensolches Egalisirungsvermögen. Kupfergefässe beim Färben machen die Farbe etwas stumpfer. Auf Wolle zieht der Farbstoff im neutralen Bade nur schlecht, im sauren Bade dagegen liefert er auf der Faser walkechte hübsche Töne. Beim Färben der Halbwolle im kochenden Glaubersalzbade werden beide Fasern fast gleich in Stärke und Ton gedeckt, wobei jedoch die Baumwolle etwas satter erscheint. Bei Halbseide wird im alkalischen Bade die Seide nur sehr wenig angefärbt. (Vgl. J. 1899, 1008.)

Benzokupferblau B gibt, in gewöhnlicher Weise auf Baumwolle gefärbt, ein lebhaftes Marineblau von angenehmem Indigoton. Die Echtheitseigenschaften der directen Färbungen reichen nicht über den Durchschnitt der anderen Blau hinaus. Wesentlich echtere Färbungen erhält man durch Nachbehandlung mit Metallsalzen; Kupfervitriol allein gibt bei geringer Nüancenveränderung ein lichtechtes, rothstichiges Blau, im Gegensatz zu den anderen, mit Kupfersalzen nachzubehandelnden blauen Farbstoffen, welche ausnahmslos grüner werden; für diese Farbstoffe bietet also Benzokupferblau B ein Nüancirungsmittel. Durch die erhöhte Licht- und Waschechtheit der mittels Kupfervitriol und Chromkali nachbehandelten Färbungen ist der Farbstoff für ziemlich waschechte Marineblautöne wie als Nüancirungsmittel für Benzochrombraun und Benzochromschwarz zu verwenden. — Benzokupferblau B eignet sich als directer Farbstoff für alle Gebiete der Baumwollfärberei, sowie auch für Halbwolle und Halbseide. Die mit Metallsalzen (Kupfer allein oder Kupfer und Chrom) nachbehandelten Färbungen kommen für die Strangfärberei (mercerisirte Garne, Buntweberei, Arbeiterbukskin u. s. w.) wie für die Stückfärberei (Englischleder, Matelassé u. s. w.) in Betracht. Die directen Baumwollfärbungen sind mit Zinnsalz und Zinkstaub ziemlich weiss ätzbar; die gekupferten und chromirten crêmefarbig.

Benzorhodulinroth B und 3 B geben Rosatöne vom Ton des Brillantgeranin B und 3 B, ziehen aber besser, so dass selbst bei mittleren Färbungen die Bäder vollständig erschöpft werden. Ferner soll die Waschechtheit erheblich grösser sein. Die Lichtechtheit der B-Marke steht der von Brillantgeranin B sehr nahe; die der B-Marke dagegen ist geringer. Auch die Alkali- und Säureechtheit werden lobend hervorgehoben. In der Hitze erscheinen die Färbungen gelber, beim Erkalten kehrt jedoch der ursprüngliche Ton zurück. Die 3 B-Marke besitzt ausserdem noch besondere Chlorechtheit. Beide Marken eignen sich gleich gut für lose Baumwolle wie für Garne und Stückwaare. Im

Baumwolldruck sind beide Farbstoffe mit Zinkstaub ätzbar, während für Zinnätzartikel nur die B-Marke brauchbar ist. Wegen der guten Waschechtheit vertragen die geätzten Stücke zur Reinigung des Weiss auch recht gut eine leichte Seifenbehandlung. Weiter lassen sie sich zur Herstellung von Rosa-Klotztönen verwenden, sind widerstandsfähig gegen schwache Oxydationsmittel und auch brauchbar für Mercerisirartikel für den Vigoureuxdruck und Druck von Seide und Halbseide.

Benzochrombraun CR färbt die Baumwolle im alkalischen Glaubersalzbade violettschwarz an, geht jedoch durch Nachbehandlung mit Chromkali und Kupfervitriol in ein sattes Kirschbraun von guter Wasch- und Lichtechtheit über. Es wird also hauptsächlich in der Buntweberei, zum Färben von sog. Segeltuch, Schuhstoffen, Decken u. s. w. zur Verwendung gelangen. Die Färbungen auf Baumwolle sind mit Zinn und Zink ziemlich gut ätzbar.

Benzoechtblau B liefert auf Baumwolle ein Marineblau von indigoähnlicher Nüance. Während bis jetzt sich vorzügliche Lichtechtheit nur durch Nachbehandeln mit Kupfervitriol erzielen liess, zeigt dieser Farbstoff direct gefärbt etwa die Lichtechtheit des Indigo. Die sonstigen Eigenschaften entsprechen dem Durchschnitt der anderen Blau. Er lässt sich gut auf loser Baumwolle, wie auf Garnen und Stückwaare verwenden. Ausser für Baumwolle ist die Verwendbarkeit für Leinen, besonders Leinenplüsch hervorzuheben, der bisher in dieser Echtheit nicht einbadig blau gefärbt werden konnte. Ebensolche Resultate erhält man auf gemischten Geweben, besonders Halbwolle und Halbseide. Die Färbungen auf Baumwolle lassen sich leicht mit Rhodanzinnoxydul weiss ätzen und nachher schwach seifen. Wegen seiner Lichtechtheit eignet sich Benzoechtblau B gut für Klotzzwecke im Baumwolldruck. (Vgl. J. 1899, 1007.)

Benzoechtroth L wird auf Baumwolle in üblicher Weise im Glaubersalz-Sodabade gefärbt; die Färbung ist blaustichiger als die von Benzopurpurin 4 B. Der Farbstoff eignet sich in gleicher Weise zum Färben von loser Baumwolle, Baumwoll-Stück und -Strang, sowie von mercerisirter Waare. Ob seine Löslichkeit für Apparatenfärberei genügt, erscheint zweifelhaft. Insbesondere dürfte sich seine Verwendung in der Färberei von Vorhang- und Möbelstoffen, Kirchenparamenten u. dgl. sehr empfehlen. Seines guten Egalisirens wegen eignet er sich ausserdem auch als Combinationsfarbstoff für lichtechte Modetöne.

Benzoechtroth L kann im Baumwolldruck zum Klotzen verwendet werden und liefert dabei sehr lichtechte Rosatöne, gelber als die von Geranin G. Es empfiehlt sich ferner zum Ueberfärben von Anilinschwarz-Vordruck und für Mercerisirungsartikel. Die Drucke auf Seide und Halbseide sind wasserecht.

Benzobraun RC und D3G extra, zwei neue Braunmarken, verdienen hauptsächlich wegen ihres billigen Preises und grosser Ergiebigkeit Beachtung. Auf Baumwolle in üblicher Weise mit Glaubersalz und Soda gefärbt, gibt die Marke RC satte, rothbraune Töne, D 3 G

extra ein lebhaftes Gelbbraun von grosser Klarheit. Erstere eignet sich ausserdem zum Diazotiren und Entwickeln und liefert mit Entwickler H ein Dunkelbraun von ziemlich guter Waschechtheit. Benzobraun D 3 G extra besitzt den gewöhnlichen Braunmarken gegenüber etwa doppelte Stärke. Beide Farbstoffe zeigen gute Löslichkeit, gutes Egalisirungsvermögen und sind als billigste Braun mit Vortheil auf dem Gesammtgebiet der Baumwollfärberei zu verwenden. Die Baumwollfärbungen sind mit Zinnsalz bez. Oxydationsmitteln nur ziemlich gut (crêmefarbig), mit Zinkstaub weiss ätzbar. Die Farbstoffe eignen sich zum Klotzen, zum Ueberfärben von Anilinschwarz, sowie zum Druck auf Baumwolle, Seide und Halbseide. Die Seiden- und Halbseidendrucke sind gut wasserecht.

Rhodulin-Heliotrop B eignet sich gut zum Färben tannirter Baumwolle, namentlich zur Erzeugung zarter Heliotroptöne auf gebleichtem Material. Diese Färbungen zeichnen sich durch eine sehr gute Licht- und Alkaliechtheit, sowie gute Wasch- und Säureechtheit aus. Des weiteren liefert der Farbstoff hübsche, lebhafte Töne auf Seide. Die Färbungen auf Wolle sind wegen ihrer guten Schwefelechtheit bemerkenswerth. Die Hauptanwendungsweise des Rhodulin-Heliotrop B dürfte jedoch in der Druckerei zu finden sein. Es eignet sich im besonderen Maasse, mit Tannin zusammen, für den Baumwolldruck auf ungeöltem wie geöltem Stoff. Die Drucke sind gut seifen-, licht- und ziemlich chlorecht. Der Farbstoff lässt sich ferner zum Ueberfärben von Anilinschwarz-Vordruck verwenden. Mit Zinn und Zinkstaub zusammen kann er zum Buntätzen auf Baumwolle, Seide und Halbseide dienen. Auch für das Färben von tannirtem und mit Natronlauge geätztem Baumwollstoff ist Rhodulin-Heliotrop B gut geeignet. Die Färbungen sind weder mit Oxydationsmitteln noch mit Kaliumsulfit ätzbar. Ferner lassen sich die Färbungen auch mercerisiren; endlich eignet sich Rhodulin-Heliotrop B zum Aetzen von Anilinschwarz und zum Bedrucken von Wolle, Halbwolle, Seide, Halbseide, Leinen, Halbleinen, Jute u. s. w.

Coriphosphin O der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. dient nicht nur zum Färben von Leder, sondern gibt auch nach einer Mittheilung der Farbenfabriken gute Resultate im Baumwolldruck, Baumwollfärberei, im Seiden-, Halbseiden-, Wollseiden- und Wolldruck. Der Farbstoff wird in Wasser unter Zusatz von Essigsäure gelöst. Als Verdickungsmittel kann Stärkeverdickung oder Gummiwasser benutzt werden. Als Fixationsmittel dient für Baumwolldruck wie für Färberei Tannin. Mit Zinnsalz oder Zinkstaub zusammen kann Coriphosphin O zum Buntätzen von ätzbaren Benzidinfarbstoffen Verwendung finden. Die directen Baumwolldrucke auf geöltem oder ungeöltem Stoff sollen gute Alkali-, Säure- und Waschechtheit besitzen. Man kann den Farbstoff auch zum Färben von tannirten und mit Natronlauge geätzten Baumwollstücken gebrauchen. In Combination mit anderen basischen Producten, wie Methylenblau BB, Rhodulinroth G u. s. w. erzielt man brauchbare Modetöne.

Neu-Säuregrün 3BX und GX sind zwei grüne Egalisirungsfarbstoffe derselben Farbenfabriken. Sie unterscheiden sich von den bekannten älteren Marken durch billigeren Preis und etwas klarere Nüancen; und zwar steht 3BX der älteren Marke Säuregrün 3B, GX dem Säuregrün GG in der Nüance am nächsten. Beide Producte eignen sich zum Bedrucken von Wolle und Seide. Die Färbungen sind mit Zinkstaub, nicht mit Zinnsalz ätzbar. Ferner können die neuen Marken sowohl in der Wollfärberei wie in der Halbwollfärberei Verwendung finden, da sie ausser im sauren Bade auch im neutralen auf Wolle ziehen. —

Nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning ist Echtsäureeosin ein sehr gut egalisirender Säurefarbstoff, der gelbliche Rosatöne von der Reinheit des Eosins liefert, dieses jedoch durch die unverhältnissmässig grössere Lichtechtheit sowie durch die leichte Anwendbarkeit weit übertrifft. Erhöht wird der praktische Werth des neuen Farbstoffes durch seine hervorragende Schwefelechtheit. Man färbt unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure. Lichtechtheit und Schwefelechtheit des Farbstoffes übertreffen jene des Eosin und Rhodamin.

Echtsäurephloxin A gehört zu derselben Klasse von Farbstoffen wie Echtsäureeosin G und zeichnet sich wie dieses durch grosse Reinheit der Nüance, sehr gutes Egalisirungsvermögen, grosse Lichtechtheit und sehr gute Schwefelechtheit aus. Der neue Farbstoff liefert wesentlich blauere Färbungen als Echtsäureeosin G. Man färbt unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure. Kupfer und Eisen wirkt nachtheilig auf die Klarheit der Nüance, auch Blei trübt etwas den Farbton. Seide wird ebenso tief und wenig blauer als die Wolle gefärbt. Die Lichtechtheit ist gut; Echtsäurephloxin A ist lichtechter als Phloxin und Erythrosin und deutlich lichtechter als Rhodamin. Die Schwefelechtheit ist als sehr gut zu bezeichnen. Die Alkaliechtheit ist gut. Die Säureechtheit ist sehr gut. In der Wasserwalke ist Echtsäurephloxin A besser als Rhodamin; leichte Wäsche hält es gut aus, dagegen widersteht es nicht einer stärkeren Wäsche mit Seife und Soda und der alkalischen Walke.

Naphtalingrün V und Naphtalingrün conc. Man färbt im sauren Bade unter Zusatz von Glaubersalz oder Weinsteinpräparat. Naphtalingrün kann auch auf Chrombeize und im Chromentwickelungsbade aufgefärbt werden; es egalisirt bei Kochtemperatur sehr gut. Der Farbstoff ist gut alkalibeständig, wenn er auch nicht denselben Grad von Alkalibeständigkeit wie Patentblau erreicht. In der Waschechtheit übertrifft er Säuregrün und verhält sich ähnlich wie Patentblau V. In der Lichtechtheit steht Naphtalingrün dem Patentblau V etwas nach, übertrifft aber das Säuregrün. Naphtalingrün ist sehr gut schwefelecht. In der Säureechtheit steht es zwischen Säuregrün und Patentblau. Naphtalingrün V und Naphtalingrün conc. sind die gleichen Farbstoffe in verschiedener Stärke, nämlich 140 : 100.

Rhodamin 4G derselben Farbwerke ist durch die leuchtende Reinheit des Tones, die bessere Waschechtheit bei gleich guter Lichtechtheit vor den gewöhnlichen Rhodaminen ausgezeichnet. Er ist daher in der Baumwollfärberei zur Herstellung von Rosatönen auf Garn und Stück, sowie für die Seiden- und Halbseidenfärberei, ferner für die Zwecke des Aufdrucks, des Aetz- und Reservagedrucks auf Baumwolle, Halbwolle und Wolle unter Azofarben, Nitrosoblau und Anilinschwarz verwendbar. — Baumwolle wird mit Tannin und einem Antimonsalz gebeizt und in dem mit Alaun oder Essigsäure bestellten Bade ausgefärbt. — Zum directen Druck eignet sich Rhodamin 4G als Tanninfarbe auf Baumwolle und Halbwolle, weiter mit Kaliumsulfit als Reserve auf Nitrosoblau, sowie mit Zinkoxyd als Reserve auf Anilinschwarzklotz; ausserdem findet der Farbstoff Verwendung zum directen Aufdruck auf Wolle und in Zinnoxydulreserven zu Aetzfarben auf unigefärbten Azofarbstoffen für den Woll-, Halbwoll- und Baumwolldruck.

Tannoxyphenol R ist zur Herstellung des Resorcinblaus gut geeignet. Die Bereitung des Klotzbades TON geschieht durch Vermischen der noch heissen wässerigen Tannoxyphenollösung mit Nitrosobase M, Salzsäure und Wasser. Hierauf fügt man die Oxalsäurelösung und vor Gebrauch die Lösung des phosphorsauren Natron zu. Man klotzt auf der Hotflue, bedruckt mit den Reserven, dämpft im Mather-Platt bei 98 bis 100° etwa 3 Minuten und führt dann breit durch Brechweinstein, heisse Seife und Wasser. Der mit Klotzbad TON präparirte Stoff kann auf der Cylindertrockenmaschine getrocknet werden. Bei der Bereitung von geschönten Druckfarben wird ähnlich verfahren; es ist nur zu beachten, dass die Lösung der Anilinfarbstoffe in die vollkommen erkaltete, die Nitrosoverbindung und Tannoxyphenol enthaltende verdickte Farbe eingetragen und gut verrührt wird:

Klotzbad TON

24 g Nitrosobase M 50proc. Teig,
500 cc Wasser,
8 „ Salzsäure 22° Bé.

gut verrühren und zusetzen die heisse Lösung von

30 g Tannoxyphenol
100 cc kochendes Wasser } am Wasserbad lösen,

hierauf 60 cc Oxalsäurelösung 1:10 mit kaltem Wasser einstellen auf 900 cc und vor Gebrauch langsam einrühren

8 g phosphorsaures kryst. Natron, gelöst in
100 cc kaltem Wasser.

Chromotrop F4B liefert bei der Nachbehandlung mit Chrom beträchtlich blauere Färbungen als Chromotrop FB. Der Farbstoff liefert sowohl nach dem gewöhnlichen Verfahren als auch nach dem verbesserten Milchsäureverfahren noch walkechtere Farben als Chromotrop FB. Man färbt unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure. Der Farbstoff färbt gut durch und egalisirt vollkommen. Die Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien ist hervorragend gut. Auch in der Lichtechtheit ist

Chromotrop F4B den blauen Alizarinen ebenbürtig. Chromotrop F4B ist sehr säureecht und widersteht vollkommen der Einwirkung des Schwefelns. Der Farbstoff hält jede Trockendecatur ohne merkliche Nüancenveränderung aus und widersteht auch der Nassdecatur (potting). Die Walkechtheit des mit Chrom fixirten Farbstoffes ist beachtenswerth. Das verbesserte Milchsäurenachchromirungsverfahren besteht darin, dass die Färbungen mit Kaliumbichromat unter Zusatz von Milchsäure entwickelt werden, wodurch in vielen Fällen walkechtere Färbungen erhalten werden, als bei der Nachbehandlung mit Kaliumbichromat allein.

Chromschwarz wird einbadig mit Essigsäure und Glaubersalz aufgefärbt und mit Chromkali und Kupfervitriol entwickelt; Durchfärbung und Egalität sind befriedigend. Chromschwarz B liefert ein Blauschwarz von grosser Schönheit. Chromschwarz T ergibt ein sattes Tiefschwarz. Die mit Chromschwarz gefärbten Schwarz behalten ihre reine Nüance auch bei künstlichem Licht. Beide Marken sind vollkommen walkecht. Chromschwarz ist decaturecht; es widersteht nicht nur der Trockendecatur bei hoher Spannung, sondern auch der Nassdecatur. Gegen alle Einwirkungen von Alkalien sowie gegen starke Wäsche ist Chromschwarz widerstandsfähig. Chromschwarz ist unempfindlich gegen die Einwirkung von Säuren. Die Lichtechtheit übertrifft die des Blauholz weit. Chromschwarz ist schwefelecht.

Cöruleïn BWR verhält sich ähnlich in den Färbe- und Echtheitseigenschaften wie Cöruleïn B, stellt sich jedoch durch die grössere Ausgiebigkeit wesentlich vortheilhafter. Die Nüance des Cöruleïns BWR ist etwas stumpfer als die des Cöruleïn B.

Naphtalinblau B färbt man unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure. Der Farbstoff egalisirt gut. Blanke Kupfer- und Zinngefässe sind zu vermeiden. Naphtalinblau B widersteht den Einwirkungen von Ammoniak, Strassenkoth und Strassenstaub in befriedigender Weise. Es ist sehr gut wasch- und reibecht. In der Lichtechtheit übertrifft Naphtalinblau Combinationen von Victoriaviolett 4BS mit Indigoersatz. Naphtalinblau B ist sehr gut schwefelecht. Seide zeigt nur geringe Affinität zu dem Farbstoffe. Die Färbungen auf Wolle sind mit Zinnsalz grün ätzbar, mit Zinkstaub hingegen weiss.

Säurealizarinbraun B derselben Farbwerke wird in saurem Bade gefärbt und mit Kaliumbichromat entwickelt. Das Egalisirungsvermögen ist sehr gut. Der Farbstoff färbt gut durch. Die Alkalibeständigkeit ist eine hervorragend gute, Wäsche und Walke verändern die Nüance auch bei stärkster Einwirkung nicht, ebenso findet kein Ausbluten auf mitverarbeitetes Weiss oder helle Nebenfarben statt. Der Trocken- und Nassdecatur sowie dem Pottingsprocess widersteht Säurealizarinbraun vorzüglich, es findet kein Ausbluten auf Weiss oder helle Nebenfarben statt, die Nüance wird etwas gelber. Säurealizarinbraun B ist schwefelecht. Die Säureechtheit und die Lichtechtheit sind sehr gut.

Dianildunkelblau 3R dient für directe Färbung wie für Azophorrothentwickelung. Die directe Färbung besitzt einen gedeckten, röth-

lich dunkelblauen Ton mit mittleren Echtheitsgraden; die Azophorrothentwickelung bewirkt eine wesentliche Vertiefung des Tones und ruft ausgesprochenen Kupferschein, sowie höhere Echtheit hervor. Der leichtlösliche Farbstoff ist ausser für Baumwolle auch für die Zwecke der Halbwoll- und Halbseidefärberei zu verwenden und färbt am besten aus neutralem Bade unter Glaubersalz- oder Kochsalzzusatz. In neutraler Färbung eignet er sich unter Mitverwendung der verschiedenen Dianilblaumarken zur Herstellung sehr billiger Marineblaus, welche im Spülbade mit basischen Farbstoffen geschönt werden können. Durch Combination mit dem alkalisch färbenden Dianildunkelblau R und Dianilschwarz CR, insbesondere bei Zuhilfenahme der Azophorrothentwickelung kann die ganze Reihe der echten Dunkelblau und schwarzblauen Töne getroffen werden. Diazotirt und mit den gebräuchlichen Entwicklern nachbehandelt, liefert das Product gleichfalls kupferige Blautöne, welche bei Herstellung von diazotirten Mischnüancen Verwendung finden können. Vermöge der guten Löslichkeit ist es auch zum Färben auf kurzen Flotten und für die Copsfärberei geeignet.

Dianilgelb 2R derselben Farbwerke zieht im directen Bade und unterscheidet sich von der ihm nahestehenden Marke R durch die etwas orangere Nüance und bessere Löslichkeit. Gelobt wird das gute Egalisirungsvermögen, der goldgelbe Ton, die grosse Farbkraft, die bemerkenswerthe Wasch- und Lichtechtheit, sowie die absolute Säureechtheit. Durch Nachbehandlung der directen Färbung mit Solidogen A wird völlige Schweiss- und Säurekochechtheit erzielt. Dianilgelb 2R wird auf pflanzlichen Fasern unter Zusatz von Koch- oder Glaubersalz gefärbt, doch kann es auch auf alkalischen Flotten (bis zu 2 Proc. Soda) gefärbt werden; die Flotten sind immer möglichst kurz zu halten. Nachbehandlung mit Kupfervitriol und Chromkali erhöht die Licht- und Waschechtheit des Farbstoffes, der Ton wird dabei etwas matter. Im Diazotirungsbade sowohl, wie bei der Nachbehandlung mit Azophorroth verändert Dianilgelb 2R die Nüance nicht wesentlich, es kann demnach auch mit Entwickelungsfarben combinirt werden. Das Entwickeln mit Solidogen A verändert die Nüance sehr wenig. In Halbwolle sowohl wie Halbseide färbt Dianilgelb 2R die Baumwolle weit kräftiger an als die Wolle bez. Seide. Der Farbstoff ist mit reducirenden Aetzen (Zinnsalz, sowie Zinkstaub) nicht weiss ätzbar.

Oxydianilgelb ist gut löslich und eignet sich deshalb zum Färben auf kurzen und stehenden Bädern, sowie wegen seines guten Egalisirens als Gilbe für Misch- und Modefarben. Die Licht-, Chlor-, Bügel- und Säureechtheit sollen gut sein; beim Nachbehandeln mittels Solidogen A erreicht man vollständige Säurekochechtheit. Durch Diazotiren und Entwickeln auf der Faser, sowie Nachbehandlung mit Metallsalzen oder Azophorroth wird Oxydianilgelb O weder im Farbton noch in der Echtheit beeinflusst. In Folge der guten Löslichkeit und Lichtechtheit ist es für sich allein zum Pflatschen heller Böden und durch sein gutes Egalisirungsvermögen u. s. w. als Mischfarbstoff für directe,

nachentwickelte oder nachbehandelte Färbungen für pflanzliches Material aller Art, ferner in der Halbwoll- und Halbseidenfärberei für Unifarben und zweifarbige Effecte zu empfehlen, namentlich in Fällen, wo die Baumwolle neben der Wolle bez. Seide offen sichtbar ist und eine möglichst lichtechte Färbung der Baumwolle erwünscht ist. Baumwolle färbt man mit 3 bis 4 Proc. Farbstoff und 20 Proc. Koch- oder Glaubersalz calc. in der 20 bis 30fachen Wassermenge 1 Stunde kochend; für Mischfarben ist ein Zusatz von 1 bis 2 Proc. Soda ohne Nachtheil für das Ausziehen der Farbe. Für Halbwolle bestellt man bei hellen Tönen das Färbebad mit 20 bis 30 Proc., bei dunklen Tönen mit 40 bis 50 Proc. Glaubersalz, geht in das heisse Bad, das die 20 bis 30fache Wassermenge enthält, ein, lässt $^{1}/_{2}$ Stunde ohne Dampf laufen, treibt zum gelinden Kochen und kocht 20 bis 30 Minuten, spült und trocknet. Auf halbseidene Stoffe wird mit der erforderlichen Menge Farbstoff und 2 g Seife, 0,2 g Soda und 5 g Kochsalz nahe bei Kochhitze gearbeitet.

Dianilorange G besitzt reinen, orangen Ton mit lebhafter Uebersicht; es ist mit Vortheil anzuwenden zum Färben von Baumwolle im losen Zustande, als Garn und Stück, sowie besonders für die Färberei von Baumwollketten und für die Apparatfärberei. Für die Halbwoll- und Halbseidenfärberei ist es als Selbstfarbe oder in Combination mit anderen ebenso gut egalisirenden direct ziehenden Farbstoffen zur Herstellung von Mischfarben aller Art geeignet.

Dianilbordeaux G und B haben in der directen Färbung, besonders in der Entwickelung mit Solidogen A praktischen Werth zur Herstellung von Bordeauxtönen. Man färbt Baumwolle 1 Stunde kochend mit 3 bis 4 Proc. Farbstoff unter Zusatz von 5 Proc. Soda und 6 bis 10 Proc. Kochsalz oder calc. Glaubersalz. Die Farbstoffe ziehen sehr gut auf und können auch ohne Salzzugabe, also nur mit Soda oder Seife und Soda gefärbt werden. Die Färbungen neigen dann weniger zum Bronziren. Die directen Färbungen beider Marken zeigen bei guter Waschechtheit mittlere Licht- und Bügel-, aber geringe Säureechtheit. — Zur Entwickelung mit Solidogen A bestellt man das Entwickelungsbad mit 4 bis 6 Proc. Solidogen A, $^{3}/_{4}$ bis 1 Proc. Salzsäure 20° Bé., geht mit der mit Dianilbordeaux vorgefärbten und gespülten Waare bei Kochhitze ein und hantirt $^{1}/_{2}$ Stunde. Hierauf gut spülen und dem letzten Spülwasser 1 bis 1,5 Proc. Soda in 10 hl Wasser zusetzen. Diese Entwickelung führt bei voller Erhaltung der guten Waschechtheit zu einer wesentlichen Steigerung der Wasser-, Schweiss- und Säurekochechtheit unter gleichzeitiger Erhöhung der Farbfülle, besonders in der Uebersicht; ferner wird die Appreturechtheit gesteigert. Die Solidogenentwickelung lässt sich erfolgreich für sich und in Combination mit Dianilroth 4B, Dianilgelb, Dianilorange G, Dianilbraun und Dianilschwarz zur Herstellung essigsäure- und schweissechter Farben für vegetabilisches Material, insbesondere auch für mercerisirte Waare verwenden. Bei Halbwolle und Halbseide bedarf Dianilbordeaux G und B, da es die Baumwolle bläulich anfärbt, eines Zusatzes von Oxydianilgelb O oder Dianilorange G, um

fadengleiche Färbungen zu erhalten. Die directen Färbungen sind mit Zinnätzen ätzbar; zur höheren Säureechtheit ist die Nachbehandlung der schon geätzten Waare mit Solidogen A empfehlenswerth.

Dianilponceau G und 2R ergeben aufgefärbt und hierauf mit Solidogen A nachentwickelt hervorragend säureechte Roth. Die G-Marke liefert ein gelbliches Scharlach, die 2R-Marke ein blaustichiges Scharlachroth, zu gleichen Theilen zusammen verwendet, erhält man ein lebhaftes Türkischroth. Man bestellt das möglichst kurz gehaltene Färbebad mit 2 Proc. Soda, 25 Proc. Kochsalz oder calc. Glaubersalz und 3 Proc. Farbstoff, geht bei Kochhitze ein und behandelt $^3/_4$ Stunden bei dieser Temperatur. Hierauf wird die Waare leicht gespült und $^1/_2$ Stunde auf einer Flotte behandelt, die mit etwa 20facher Wassermenge, 1,5 bis 2,5 Proc. Salzsäure 20° Bé. und 4 bis 6 *l* Solidogen A bestellt wurde. Je näher die Temperatur dieser Entwickelungsflotte dem Kochpunkte ist, desto lebhafter wird der Ton und desto säureechter die Farbe. Für sehr viele Zwecke wird jedoch bei den Dianilponceaux die Entwickelung in kalter oder lauwarmer Flotte ausreichen. Nach dem Entwickeln wird gut gespült, wobei man dem letzten Spülwasser 1 k Soda für 10 hl Wasser zusetzt.

Sämmtliche Dianilfarben sind für directe Färbung geeignet und geben für die meisten Zwecke befriedigende Echtheitsgrade. Durch Nachbehandlung mit Metallsalz werden bei den dazu geeigneten Farbstoffen die allgemeinen Echtheitsgrade noch wesentlich erhöht, bei Anwendung von Kupfervitriol oder Kupfervitriol und Chromkali in den meisten Fällen insbesondere auch die Lichtechtheit gesteigert. Die diazotirten und entwickelten Farben, ebenso die Azophorrothentwickelungen besitzen bei tieferem Ton eine gute Walkechtheit. Besondere Bedeutung hat die reichhaltige Gruppe der Azophorroth-Entwickelungsfarben durch die einfache Handhabung des Verfahrens zur Erzielung voller und echter Farben erlangt. Die hierher gehörigen Dianilbraun erfahren bei der Entwickelung eine Sättigung des Tones, ohne dass ein tiefgehender Nüancenumschlag stattfindet, wodurch das Abmustern wesentlich erleichtert wird. Durch Ueberfärbung mit basischen Farbstoffen werden sowohl bei den directen wie bei nachbehandelten oder entwickelten Farben lebhaftere vollere Effecte erzielt. Bei der Nachbehandlung mit Kupfervitriol kann man nach der in der Musterkarte gegebenen Vorschrift im Fixirbade selbst basische Farbstoffe wie Methylenblau u. s. w. aufsetzen, wodurch auf einfache Weise sehr echte Farben herzustellen sind. Das Verfahren zum Fixiren von basischen Farbstoffen in einem Bade hat in der Musterkarte zur Herstellung echterer Aufsätze ebenfalls Anwendung gefunden.

Für die Baumwollfärberei eignet sich Dianilschwarz CR besonders in der Entwickelung mit Azophorroth PN pat., wobei sehr gute waschechte und blaustichige Schwarznüancen erhalten werden. Sehr werthvoll ist auch Dianilschwarz CR als Untergrund für Anilinschwarz, ferner verdienen die waschechten Dunkelblau, die man durch Diazotiren

und Entwickeln mit Soda erhält, besondere Beachtung. Für die Halbwollfärberei ist Dianilschwarz CR vorzüglich geeignet, weil es unter allen Umständen die Baumwolle auf neutralem Bade stets kräftiger anfärbt als die Wolle. In der Halbseidenfärberei wird die Baumwolle wesentlich kräftiger als die Seide angefärbt. Dianilschwarz CR lässt sich nur bunt ätzen. Besonders zeichnen sich die mit Anilinschwarz übersetzten, mit diazotirtem p-Nitranilin entwickelten Dianilschwarz CR-Färbungen durch ihre Echtheitseigenschaften aus.

Als Directschwarz stehen Dianilschwarz PR und PG an erster Stelle, sie werden von keinem im Handel befindlichen Directschwarz in der Wasch- und Wasserechtheit übertroffen. Als Entwickelungsschwarz erzielt man durch Nachbehandlung mit Azophorroth PN mit den beiden Marken PR und PG sehr farbkräftige Tiefschwarz von ausserordentlicher Wasch-, Koch- und Säureechtheit. Die Lichtechtheit der Azophorentwickelungen wird bedeutend gesteigert, wenn man dem Azophorbade einen Zusatz von 3 bis 5 Proc. Kupfervitriol gibt. Als Untergrund für Anilinschwarz empfehlen sich Dianilschwarz PR und PG direct oder noch besser als Azophorrothentwickelung durch ihre sehr guten Echtheitseigenschaften ganz besonders. Die neuen Dianilschwarzmarken PR und PG sind auch sehr gut für die Zwecke der Halbwoll- und Halbseidenfärberei geeignet.

Dianilschwarz HW ist durch die Eigenschaft ausgezeichnet, die Baumwolle in halbwollenen Waaren unter allen Umständen im neutralen Bade kräftiger anzufärben als die Wolle. Halbseide wird mit Dianilschwarz HW in möglichst kurzer Flotte unter Zusatz von Seife, Soda und Kochsalz nahe bei Siedetemperatur gefärbt. Die Seide bleibt unverhältnissmässig heller als die Baumwolle. Der Farbstoff eignet sich deshalb vorzüglich als Dunkelungs- und Mischfarbstoff für die Halbseidenfärberei.

Janusgelb G derselben Farbwerke liefert sowohl auf Baumwolle als auch auf Halbwolle wesentlich grünlichere Gelbnüancen als Janusgelb R und ist in der directen Färbung durch beträchtlich grössere Beständigkeit gegen Alkalien ausgezeichnet. Janusgelb G kann in der Baumwollfärberei und Leinenfärberei sowohl als directes Gelb als auch als echte Tanninfarbe Verwendung finden. In den Eigenschaften ist Janusgelb G im Grossen und Ganzen dem Janusgelb R ähnlich, jedoch ist die Beständigkeit gegen stärkere Alkalien eine wesentlich bessere, während es in der Lichtechtheit dem Janusgelb R etwas nachsteht.

Kupferblau B extra färbt Wolle in schwachsaurem Bade unter Nachsatz von Kupfervitriol kräftig in dunkelblauen Tönen von grosser Deckkraft und lebhafter Durchsicht an, die eine gute Tragechtheit aufweisen. Die erzielten Dunkelblau halten zwischen den echten Alizarin- und den Chromentwickelungsfarben einerseits und Combinationen von Säurefarbstoffen andererseits bezüglich ihrer Echtheitseigenschaften die Mitte. Kupferblau B extra ist dementsprechend in der Stückfärberei zur Herstellung von billigen Dunkelblau auf Herren- und Damen-

confectionsstoffen, ferner in der Garn- und Kammzugfärberei für Tricotageartikel und Cheviotgarne und endlich auch für noppige, klettige Waare empfehlenswerth. Das schwach saure Bad lässt die Noppen überhaupt nicht so stark hervortreten, ausserdem gestattet es die gleichzeitige Anwendung von Dianilschwarz HW oder CR zum Decken derselben. — Man bestellt das Färbebad für 100 k Waare mit 20 k Glaubersalz, 2 k Schwefelsäure oder 5 k Essigsäure und mit 2 bis 4 k Farbstoff, geht bei 40 bis 50° ein, treibt nicht zu rasch zum Kochen, setzt nach einstündigem Kochen 3 k Kupfervitriol zu und kocht noch 1/2 Stunde. Bei sehr schwer egalisirender Waare kocht man die Waare zweckmässig erst nur mit dem Farbstoff und Glaubersalz an (wobei man bei noppigen oder klettigen Stücken 200 bis 300 g Dianilschwarz CR oder HW zufügt) und setzt die Säure beim Kochen portionenweise etwa 1/2 Stunde vor dem Kupferzusatz zu. Wesentlich ist, mit dem Säurezusatz nicht über 2 Proc. Schwefelsäure bez. 5 Proc. Essigsäure hinauszugehen, um gut durchgefärbte und gut egalisirte Farben zu erhalten. Der Farbstoff lässt sich vor dem Kupferzusatz mit Kupferblau B und Kupferschwarz S combiniren; kleinere Mengen von Kupferblau können auch nach dem Kupferzusatz zum Nüanciren zugesetzt werden; ausserdem kann man die Farbtöne mit Säurefarbstoffen, wie Tartrazin O, Flavazin S, Orange II, Echtsäureviolett, Patentblau corrigiren.

Indophenblau G gehört, wie die B-Marke, in die Klasse der basischen Farbstoffe und wird zur Erzielung echter Nüancen auf Gerbstoffbeizen gefärbt, lässt sich jedoch auch auf einen directen Untergrund aufsetzen. Ebenso ist sie zum Grundiren und Ueberfärben von Indigoküpenblau brauchbar. Das in bekannter Weise mit Wasser oder Soda abgekochte Garn wird mit Sumachextract oder Blätterabkochung gebeizt; da es sich meist um dunkle, satte Farben handelt, ist die Verwendung von gebleichtem Garn nicht nothwendig und es kann auf ungebleichtem Garn mit Tanninbeize eine lebhaftere Nüance erzielt werden. Von der Gerbstoffmenge hängt der Ton und Echtheit der Färbung ab. Verwendet man schwache Beizen, z. B. 8 bis 10 Proc. Sumachblätter oder Extract für 2 bis 2,5 Proc. Farbstoff, so erhält man ein rotheres und dunkleres Blau als mit einer stärkeren Beize, welche reinere, grünere Nüancen liefert; über 15 bis 18 Proc. wird man jedoch für diese Farbstoffmenge nicht hinausgehen, da sonst die Nüance zu grün wird. Die neue Marke ist gegen kalkhaltiges Wasser weniger empfindlich und leichter löslich als die B-Marke, so dass der Zusatz von Essigsäure beim Lösen nicht unbedingt nothwendig ist. Das Färbebad wird ebenfalls schwach angesäuert, und zwar verwendet man dazu vortheilhaft schwefelsaure Thonerde oder Alaun; Essigsäure allein gibt rothere, mehr bronzige Töne, während schwefelsaure Thonerde oder Alaun ein Blau mit reiner Uebersicht liefert. Man zieht auf dem angesäuerten Wasser 3mal um, gibt dann den Farbstoff in 3 Portionen zu und treibt langsam in etwa 3/4 bis 1 Stunde zum Kochen, wobei das Bad fast ausgezogen ist. Zur Erzielung einer möglichst guten Echtheit ist es vortheilhaft, das Garn 1/4 bis

$^1/_2$ Stunde unter öfterem Nachziehen auf der kochenden Flotte zu lassen. Für solche Artikel, bei denen an Wasch- und Walkechtheit sehr hohe Ansprüche gestellt werden, kann man die Farbe auch noch nachfixiren, indem man ein schwaches Tanninbad oder die alte Grundirbrühe durchzieht und auf Brechweinstein u. s. w. geht. Für mattere Töne kann mit holzessigsaurem Eisen gedunkelt werden.

Nüancirblau B kann durch die üblichen Sulfitreserven rein und dauernd weiss und bunt reservirt werden. Bei Bereitung des Klotzbades muss die concentrirte Lösung I, welche die Nitrosoverbindung, Resorcin, Oxalsäure und essigsaure Tanninlösung enthält, auf einmal und unter gutem Rühren in die verdickte, das Nüancirblau B enthaltende Lösung eingerührt werden. Die erhaltene Mischung wird dann mit Wasser verdünnt und vor dem Gebrauche die Lösung des phosphorsauren Natrons zugegeben. Die Anwendung der Traganthverdickung ist nicht zu umgehen. Als beste Weissreserve ist die gewöhnliche Sulfitreserve zu empfehlen. Zur vollen Entwickelung und Fixirung des nüancirten Resorcinblaus erfordert dasselbe eine genügend lange Dämpfzeit, etwa 3 bis 4 Minuten. In der Anwendung der Buntreserven und der Behandlung der gedämpften Waare ist kein Unterschied gegenüber dem gewöhnlichen Resorcinblau.

Klotzbad: Resorcinblau MRB.

Lösung I.
200 g Nitrosobase M 50proc. Teig,
500 cc lauwarmes Wasser,
70 „ Salzsäure 22° Bé.
gut verrühren und zugeben die kalte Lösung von
100 g Resorcin,
100 cc Wasser, hierauf
600 g essigsaure Tanninlösung 1:1,
600 cc Oxalsäurelösung 1:10.

Lösung II.
60 bis 1000 g Traganthwasser $^{60}/_{1000}$,
200 „ Glycerin,
100 „ Nüancirblau B,
2 l heisses Wasser.

Lösung I in die kalte Lösung II auf einmal unter Rühren einziehen, das Ganze mit Wasser auf 8 l einstellen und vor dem Gebrauche langsam einrühren:
60 g kryst. phosphorsaures Natron gelöst in
2 l Wasser.

Sulfitweissreserve:
3 k Britishgumpulver,
7 „ Kaliumsulfit 45° Bé. (= 10 k) am Wasserbad erwärmen
10 k.

Sambesiindigoblau R der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation. Die directen Färbungen ergeben graue bis grauschwarze Nüancen ohne besonderen Werth. In bekannter Weise diazotirt, liefert Sambesiindigoblau R mit dem billigsten Entwickler β-Naphtol ein lebhaftes Tiefblau, das vorzüglich waschecht, gut alkali-, säure- und reibecht, mässig chlorecht und genügend lichtecht ist; durch Nachbehandlung mit Kupfervitriol kann die Lichtechtheit noch erhöht werden. Auf

Halbseide erhält man mit der β-Naphtolentwickelung fast seitengleiche Färbungen. — Die β-Naphtolentwickelung (Indigoblau) liefert die besten Resultate.

Sambesischwarz R liefert sehr brauchbare Töne von Schwarzblau bis dunklem Marineblau. Für gemischte Gewebe, Halbwolle und Halbseide, ist der Farbstoff gleichfalls von Bedeutung, da die vegetabilische Faser stärker als die animalische Faser angefärbt wird. In bekannter Weise diazotirt, liefert Sambesischwarz R mit den gebräuchlichen Entwicklern Färbungen von grosser Fülle und guter Waschechtheit. Man erhält mit Toluylendiamin ein gedecktes Tiefschwarz (wichtigste Entwickelung), mit β-Naphtol ein Schwarzblau bis Blauschwarz und mit Resorcin ein grünliches Schwarz.

Der Farbton des Columbiaorange R liegt ungefähr in der Mitte zwischen Congoorange und Congobraun. In seinen Echtheitseigenschaften steht Columbiaorange R ziemlich auf gleicher Stufe mit Congobraun; die Waschechtheit ist noch etwas besser. Durch Säuren und Alkalien werden die Färbungen nur schwach geröthet. Die Chlorechtheit ist gering, die Bügelechtheit sehr gut. Die Lichtechtheit ist gleich der von Orange TA. Beim Färben der Halbwolle wird die Wolle röther und stärker angefärbt als die Baumwolle. Columbiaorange R eignet sich gut für Halbseide; die Baumwolle wird dunkler angefärbt als die Seide. Für Wolle bietet Columbiaorange R nur bedingtes Interesse. Die Färbungen sind zwar gut waschecht und recht lichtecht, aber nicht schwefelecht. Die Färbungen auf Baumwolle lassen sich mit Zinkstaub weiss ätzen. Auf Seide erhält man gut wasserechte, indessen weniger seifenechte Färbungen.

Guineacarmin B derselben Gesellschaft muss in angesäuertem Wasser gelöst werden, am einfachsten durch Uebergiessen mit heisser saurer Flotte oder mit Wasser, das für den Liter etwa 1 g Schwefelsäure enthält. Beim Auflösen ohne Säure erhält man leicht blauere Nüancen von geringerer Alkalibeständigkeit. Man färbt unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure. Zinn- und Kupferkessel sind zu vermeiden. Das Egalisirungsvermögen des Farbstoffes ist sehr gut. Die Nüance ist ein lebhaftes Bläulichroth. Die Alkali-, Säure-, Schwefel-, Bügel- und Decaturechtheit ist gut, die Lichtechtheit ist sehr gut.

Pyraminorange RR der Badischen Anilin- und Sodafabrik besitzt bei gleicher Farbstärke einen rötheren gedeckteren Ton als Pyraminorange R. Auf Baumwolle erzielt man nach dem einfachsten Verfahren unter Zusatz von Glaubersalz oder Kochsalz gute Resultate. Die Bäder werden selbst bei Herstellung dunklerer Nüancen genügend erschöpft. Bei Verwendung in der Wollfärberei kocht man unter Zusatz von Glaubersalz $^1/_2$ Stunde an und setzt dann zum vollständigen Ausziehen noch etwas Essigsäure zu. Man färbt, wie bei allen sauerziehenden Farbstoffen mit 10 Proc. Glaubersalz und je nach der Stärke der Nüance mit 2 bis 10 Proc. Weinsteinpräparat oder 1 bis 3,5 Proc. Schwefelsäure.

Oxaminblau G unterscheidet sich von der Marke B durch wesentlich grüneren Ton, steht aber in ihren sonstigen Eigenschaften dieser nahe. Man färbt unter Zusatz von etwa 2 bis 10 Proc. kryst. Glaubersalz; an Stelle von letzterem kann bei helleren Tönen 2 bis 3 Proc. calc. Soda und etwa 3 Proc. Seife zugesetzt werden.

Neutralblau für Wolle ist für Halbwollfärberei bestimmt, kann jedoch auch für Ganzwolle, in gleicher Weise wie Alkaliviolett (neutrale Färbeart), Verwendung finden. Grundirschwarz 4B für Baumwolle ist blaustichiger als die ältere Marke Grundirschwarz für Baumwolle und liefert daher schönere, nicht russige Nüancen auf Halbwolle. Halbwollschwarz 4B ist eine blaustichige Schwarzmarke. Man färbt je nach der Beschaffenheit der Waare $^1/_2$ bis 1 Stunde kochend unter Zusatz von etwa 20 Proc. kryst. Glaubersalz und lässt in der freiwillig erkaltenden Flotte noch kurze Zeit nachziehen. Die verwendeten Stoffe müssen vollständig säurefrei sein.

Biebricher Säureroth 3G, B, 2B und 4B, Biebricher Säureviolett 2B und 6B besitzen nach Kalle & Cp. ein hohes Egalisirungsvermögen. Die unter Zusatz von Schwefelsäure und Natriumsulfat hergestellten Färbungen zeichnen sich vor Allem durch sehr gute Schwefel- und Reibechtheit, sowie durch gute Säure-, Wasch- und Lichtechtheit aus; auch die Beständigkeit gegen Walken ist befriedigend. Die Farbstoffe zeigen ähnliche Eigenschaften wie die Azogrenadine, Sorbinroth, Victoriaviolett 4BS und die analogen Producte.

Naphtaminindigo RE. Durch Diazotiren und Entwickeln der Färbungen oder durch Nachbehandlung mit diazotirtem p-Nitranilin wird die Waschechtheit eine selbst sehr hohen Ansprüchen voll entsprechende. Im ersteren Falle erhält man je nach dem Entwickler tiefblaue bis schwarze, im letzteren tiefbraune Töne. Die Färbungen sind bunt ätzbar.

Naphtaminschwarz RE gibt auf der Faser diazotirt und entwickelt blaue bis schwarze Nüancen von vorzüglicher Echtheit gegen Säuren und Alkalien, Waschen und Bügeln.

Naphtamintiefblau R. Nach Kalle & Cp. zeigen die Färbungen gute Wasch-, Seifen- und Sodaechtheit. Naphtamintiefblau R lässt sich mit Zinnsalz oder Zinkstaub bunt ätzen.

Hessischechtrubin B der Farbwerke Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Cp. liefert Färbungen, welche alkali-, säure-, bügel-, schwefel- und reibecht sind. Die Nüancen kommen dem Congorubin nahe, die Färbungen sind jedoch bedeutend säureechter. Die Licht- und Waschechtheit auf Baumwolle ist gleich der der übrigen substantiven Roth. Auf Wolle erhält man vollkommen waschechte Färbungen.

Hessischgrau S liefert bedeutend blaustichtigere Töne als die ältere Marke B. Auf Baumwolle erhält man blau- oder grünstichige Nüancen, je nachdem man als Zusatz Soda oder Seife verwendet. Die Färbungen mit Hessischgrau S auf Baumwolle haben eine hervorragende Waschechtheit aufzuweisen. Die Färbungen sind wasser-, schwefel-,

bügel- und säureecht. Für Wolle ist Hessischgrau wenig geeignet. Auf Seide erhält man schöne Färbungen, wenn man mit 1 bis 2 Proc. Essigsäure bei 90 bis 95° färbt.

Hessischkupfergrau G besitzt im Wesentlichen die Eigenschaften von Hessischgrau S und B, diesen Farbstoffen aber gegenüber neben einem blaustichigeren Ton den Vortheil, dass es nach dem Kupfern eine rein graue Färbung zeigt. Baumwolle färbt man in kurzer Flotte 1 Stunde kochend unter Zusatz von 20 bis 30 Proc. Koch- oder Glaubersalz und 2 bis 5 Proc. Soda, behandelt im frischen Bade mit 1 g Kupfervitriol im Liter 1/2 Stunde kochend nach. Der Farbstoff soll so säureecht sein, dass damit gefärbte Garne als Effectfäden für wollene Waare dienen können, welche nachträglich im Stück sauer gefärbt wird. — Ferner können die nachbehandelten Färbungen mit 3 g Seife im Liter nahe der Kochtemperatur geseift werden, ohne auf Weiss zu bluten. Auf Seide erhält man wasserechte Färbungen im essigsauren Bade bei 90 bis 95°. Bei Halbwolle zieht der Farbstoff vornehmlich auf die Baumwolle, während er die Wolle nur schwach anfärbt. Für Wolle und Halbseide eignet sich das Product weniger.

Domingochromgelb G derselben Firma kann zum Färben von Wolle verwendet werden auf Chrombeize, im sauren Bade und nachchromirt, oder nur in saurem Bade gefärbt. Man beizt mit 3 Proc. Chromkali und 2,5 Proc. Weinstein und färbt unter Zusatz von 2 Proc. Essigsäure lauwarm an, treibt in 3/4 Stunden zum Kochen und kocht noch 1 Stunde. — Oder man färbt 1 Stunde kochend unter Zusatz von 10 Proc. Glaubersalz und 5 bis 10 Proc. Weinsteinpräparat oder 1 bis 2 Proc. Schwefelsäure und behandelt 30 bis 40 Minuten lang mit 2 Proc. Chromkali oder Fluorchrom 30 bis 40 Minuten kochend nach.

Immedialblau C von Casella & Cp. besitzt die Eigenschaft, bei Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd auf der Faser ein volles Blau von ganz hervorragender Echtheit zu liefern. Die Nachbehandlung geschieht im warmen, schwach alkalischen Bade. Man bestellt in einer Holzkufe ein möglichst kurzes Bad mit der nöthigen Menge Natriumsuperoxyd; es werden verwendet für helle Töne 1 1/2 Proc. Natriumsuperoxyd und 1 1/2 Proc. Schwefelsäure von 66° Bé., für mittlere und dunkle Töne 2 bis 2 1/2 Proc. Natriumsuperoxyd und 2 bis 2 1/2 Proc. Schwefelsäure. An Stelle von Natriumsuperoxyd lässt sich mit gleichem Erfolge Wasserstoffsuperoxyd verwenden; man rechnet für helle Töne 12 bis 20 Proc. Wasserstoffsuperoxyd und 1 1/4 bis 2 Proc. Ammoniak, für mittlere und dunkle Töne 20 bis 25 Proc. Wasserstoffsuperoxyd und 2 bis 2 1/2 Proc. Ammoniak. Die Nüance der Färbungen ist wesentlich von der Menge des angewandten Natriumsuperoxydes bez. Wasserstoffsuperoxydes abhängig. Bei Anwendung geringerer Mengen erhält man mattere Nüancen, wird zu viel verwendet, so werden zwar lebhaftere Töne erhalten, doch verringert sich dann die Waschechtheit. Immedialblau hält die stärkste Wäsche aus ohne in der Tiefe zu verlieren und ohne mitgewaschenes Weiss anzufärben. Die Lichtechtheit des neuen

Blau ist vorzüglich. Es ist auch in dieser Beziehung dem Indigoblau bedeutend überlegen. Ebenso hervorragend ist die Säureechtheit. Immedialblaufärbungen halten das Nachkochen in saurem Bade (für Halbwollartikel) vorzüglich aus und widerstehen auch dem gebräuchlichen Ansud mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Diaminbetaschwarz B eignet sich in erster Linie zur Herstellung schöner und sehr echter schwarzer Färbungen durch Entwickelung mit β-Naphtol. Die Lichtechtheit der Färbungen ist gut; desgleichen die Alkaliechtheit, die Säureechtheit ist genügend: die directen Färbungen werden etwas röther, die mit β-Naphtol entwickelten etwas grüner. Die Waschechtheit der mit β-Naphtol entwickelten Färbungen ist gut.

Diamineralschwarz 6 B und 3 B. Die mit Chromkali und Kupfervitriol nachbehandelten Färbungen halten starke Wäsche und Walke sehr gut aus, mitgewalkte Baumwolle wird nur minimal angefärbt. Die Lichtechtheit ist sehr gut. Die Säureechtheit ist ebenfalls sehr gut. Mit Zinnsalz lässt sich Diamineralschwarz nur bunt ätzen, mit Zinkstaub dagegen auch weiss.

Cyanol FF liefert noch wesentlich lebhaftere und reinere Nüancen als Cyanol extra. Das neue Product besitzt sowohl in Bezug auf Egalisirungsvermögen als auch in Alkali- und Lichtechtheit die gleichen guten Eigenschaften wie Cyanol extra.

Diaminschwarzgrün derselben Firma. Helle Töne färbt man kochend unter Zusatz von 10 Proc., dunkle mit 90 Proc. calc. Glaubersalz. Die Färbungen lassen sich sowohl mit Zinnsalz wie mit Zinkstaub sehr leicht ätzen. In Lebhaftigkeit steht der Farbstoff gegen Diamingrün B etwas zurück, gibt aber sehr gut gedeckte Färbungen und ist daher besonders für dunkle Nüancen geeignet. Für Halbwolle und Halbseide ist Diaminschwarzgrün N wegen seines guten Egalisirungsvermögens von Interesse; man färbt erstere unter Zusatz von 40 g calc. Glaubersalz im Liter Flotte, während für Halbseide eine Beigabe von 10 Proc. calc. Glaubersalz, 3 Proc. phosphors. Natron und 3 Proc. Seife vorgeschrieben ist:

Ferrocyanzinnätze:

30 g	Weizenstärke mit	zusammen kochen
255 „	essigs. Zinn 18° Bé. anrühren in	
100 „	weisses Dextrin einrühren und	
30 „	Citronensäure zusetzen; hierauf	
220 „	Zinnsalz zufügen und nach dem Erkalten zugeben zu	
90 „	Ferrocyankalium in	
75 „	Wasser gelöst und mit	
200 „	Gummilösung 1:1 verdickt.	

Irisamin G-Aetze:

100 g Irisamin G (Casella) in
200 „ Essigsäure 6° Bé. lösen, mit
60 „ Gummilösung 1:1 verdicken,
240 „ Tannin-Essigsäure 1:1 zufügen und in
400 „ Zinnsalzätze für Bunt einrühren.

Thioflavin T-Aetze:

60 g Thioflavin T (Casella) in
180 „ Essigsäure 6° Bé. und
60 „ Aethylweinsäure lösen;
300 „ Tannin-Essigsäure 1:1 zugeben und in
400 „ Zinnsalzätze für Bunt einrühren.

Zinnsalzätze für Bunt:

120 g Weizenstärke,
400 „ essigs. Zinn 18° Bé. anrühren, in
160 „ weisses Dextrin einrühren,
20 „ Citronensäure zusetzen;
} zusammen kochen
hierauf
240 „ Zinnsalz und nach dem Erkalten
60 „ essigsaures Natron zufügen.

Diaminwalkschwarz B conc. derselben Firma ist für die Halbwollwaarenindustrie bedeutungsvoll. Wird bei dem Walkprocess von Halbwollstoffen der Farbstoff der Walkflüssigkeit zugesetzt, so färbt er fast ausschliesslich die Baumwolle an, während die Wolle nahezu ungefärbt bleibt und dann in saurem Bade beliebig nachgefärbt werden kann. Die Anwendungsweise ist, wie weiter unten ersichtlich, sehr einfach und es findet der Farbstoff nach Angaben der Firma bereits zum Vorfärben von Halbwollshoddystoffen wie zum Decken noppenhaltiger Waare ausgedehnte Verwendung. — Man setzt der Walkbrühe 1 bis 1,5 Proc. Diaminwalkschwarz B conc. hinzu; ungefähr $^1/_4$ Stunde vor Beendigung des Walkprocesses fügt man 10 g kryst. Glaubersalz für 1 *l* Walkflüssigkeit bei und walkt damit fertig. Nach dem Walken wird die Waare leicht gespült und dann im sauren Bade ausgefärbt. Es empfiehlt sich, das Färbebad gleich zu Anfang mit der nöthigen Menge Säure (10 bis 15 Proc. Weinsteinpräparat) zu beschicken, in das warme Bad einzugehen und nicht zu stark zu kochen.

Immedialbraun B wird ähnlich wie Immedialschwarz gefärbt, doch ist eine Nachbehandlung meist nicht erforderlich, da die directen Färbungen schon sehr echt sein sollen. Zum Tönen der Färbungen dient das Kuppeln mit Nitrazol C und die Nachbehandlung mit Chromkali und Kupfervitriol; sowohl die directen wie die nachbehandelten Färbungen können mit basischen Farbstoffen getönt werden, die sich auf Immedialbraun B gut fixiren; auch durch Zugabe von Diaminechtgelb B, Diaminorange B oder von Immedialschwarz zum Färbebad kann die Nüance geändert werden. Das neue Product ist gleich gut verwendbar zum Färben von loser Baumwolle, Strang und Stückwaare. Da sich Immedialbraun B auch durch gute Löslichkeit und leichtes Egalisiren auszeichnet, ist es auch zum Färben von Cops, Kreuzspulen, Kardenband auf mechanischen Apparaten empfehlenswerth.

Irisamin G gibt nach Angabe derselben Firma auf mit Tannin und Brechweinstein vorgebeizter Baumwolle gefärbt lebhafte bläulichrothe Töne. Baumwolldruck kann bei Irisamin G ausgeführt werden durch vorheriges Aetzen des Tannins oder durch Aetzen mittels der Chloratätze.

Tannin-Aetzdruck:

Die auf dem Foulars mit Tannin gebeizte Waare wird bedruckt mit

125 g Britishgum,
100 „ Wasser,
185 „ Bisulfit 38° Bé.,
500 „ Natronlauge 40° Bé.

Nach dem Drucken wird 1 Minute gedämpft bez. durch den Mather-Platt passirt, gewaschen und abgesäuert, hierauf wird mit Irisamin G unter Zusatz von etwas Essigsäure gefärbt.

Chlorätzdruck.

Das vorgefärbte Gewebe wird mit einer der üblichen Chloratätzen bedruckt, z. B. nach folgender Zusammensetzung:

85 g Caolin,
85 „ Wasser,
400 „ Britishgumlösung 1:1,
200 „ chlorsaures Natron
zusammen kochen,
145 „ Weinsäure, nach dem Erkalten
85 „ Ferrocyanammonium zusetzen.

Ferrocyanammonium:

A. { 250 g Ferrocyankalium,
450 „ Wasser.

B. { 125 g schwefelsaures Ammoniak,
175 „ Wasser.

A. und B. kochend mischen, die kalte Lösung verwenden.

Schwefelsaures Ammoniak:

330 cc Schwefelsäure 66° Bé.,
340 „ Wasser,
330 „ Ammoniak (bis zu neutraler Reaction).

Nach dem Drucken wird ein- oder zweimal der kleine Mather-Platt passirt, gewaschen und geseift.

Papier.

Zur Zellstoffherstellung werden nach E. Kletzl (D. R. P. Nr. 113466) die durch die Hackmaschinen u. s. w. erzeugten Holzstücke in einer Walz-, Quetsch- o. dgl. Vorrichtung einem Drucke ausgesetzt. Dadurch wird einerseits das Volumen verkleinert und andererseits der Zusammenhang der Fasern gelockert. Das Material erhält dadurch eine grössere Aufsaugefähigkeit, so dass eine grössere Leistungsfähigkeit der Koch- und Laugenapparate bei gleichen Abmessungen und ferner ein gleichmässigeres Product erzielt wird. — Mahlen von Holz nach J. Wüstenhöfer (D. R. P. Nr. 110171).

Entharzung von Holz zwecks Verarbeitung auf Papierstoff. Nach M. Müller (D. R. P. Nr. 112449) wird Holz nach Art des Pat. 100558 mit Alkohol und Benzin extrahirt und dann zu Zellstoff weiter verarbeitet.

Reinigen und Bleichen von Torf für die Papierfabrikation. Nach A. Beddies (D. R. P. Nr. 112168) wird faserhaltige Torfmasse zwischen poröse anorganische Materialien, wie Kalk

und Koks, geschichtet und der Einwirkung des Luftsauerstoffes unter Zuhilfenahme alkalibildender Bakterien unterworfen. Hierdurch wird ein Entsäuerungs- und Gährungsprocess eingeleitet und eine gereinigte und gebleichte, zur Papierfabrikation sich eignende Torffaser erhalten.

Herstellung von Papiermasse aus dem Wurzelfilz des Schilfrohres. Nach A. v. Feszty (D. R. P. Nr. 106468) wird der gewaschene Wurzelfilz des Schilfrohres (Phragmites communis) mit einer schwachen Lösung von Kalkhydrat oder Aetzalkali oder Alkalicarbonat bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck (2 bis 6 Atm.) gekocht. Die so erhaltene Masse wird dann gewaschen und schliesslich gebleicht.

Vorrichtung zum Zerschlagen und Zertheilen gekochter Cellulose von R. Dietrich (D. R. P. Nr. 109127) besteht aus einer trocken arbeitenden Schlagtrommel und einem nass arbeitenden Mischcylinder.

Verdichtung der Abgase aus den Sulfitcellulosekochern. Um nach G. Türk (D. R. P. Nr. 115608) hochgradige verdichtete Schwefligsäure aus den Abgasen von Sulfitkochern zu gewinnen, wendet man einen Gascompressor an, welcher die mit Schwefelsäure entwässerte Schwefligsäure verdichtet.

Zur Vernichtung der Sulfitzellstoffablaugen werden dieselben nach L. J. Dorenfeldt (D. R. P. Nr. 113435) in der Weise aufgearbeitet, dass der in bekannter Weise gewonnene Verbrennungsrückstand der mit Soda neutralisirten, zur Trockne gedampften und mit kohlensaurem Kalk versetzten Ablaugen zwecks Wiedergewinnung der zur Neutralisation benutzten Soda ausgelaugt, und der Rückstand hiervon behufs Gewinnung von auf Schwefel zu verarbeitendem Schwefelwasserstoff und von im Process wieder verwendbarem kohlensauren Kalk in Gegenwart von Wasser mit Kohlensäure behandelt wird. Hierbei ist es zweckmässig, den kohlensauren Kalk, welcher vor dem Verbrennen zugesetzt wird, in möglichst fein vertheiltem Zustande, vortheilhaft in der Form, wie ihn der letzte Theil des Verfahrens selbst liefert, anzuwenden.

Zur Gewinnung von Kleb- und Verdickungsmitteln aus Sulfitlauge bringt C. D. Ekman (D. R. P. Nr. 109951) die Sulfitlösung in ein Gefäss mit Rührwerk, das entweder mit Blei ausgeschlagen oder aus säurefestem Material angefertigt ist. Mittels eines Schlangenrohres aus Blei wird die Ablauge auf 80 bis 90° erhitzt, worauf Zinkoxyd in Pulverform und unter Rühren zugesetzt wird. Die Erhitzung wird 4 bis 5 Stunden fortgesetzt, bis die Lösung mit Zinkoxyd gesättigt ist und mit Lackmuspapier eine stark alkalische Reaction zeigt. Die Lösung wird dann durch Absitzenlassen oder Filtriren vom Niederschlag getrennt. Die erhaltene klare Lösung wird eingedampft; es empfiehlt sich, zu diesem Zwecke die Lösung im Vacuum zu verdampfen. Für gewisse Zwecke kann man eine kleinere Menge Zinkoxyd, als für

die Sättigung der Lauge nöthig ist, verwenden; in diesem Falle müssen bis zum Eintreten der alkalischen Reaction der Ablauge noch andere Basen, z. B. Magnesia oder Soda, zugefügt werden, man erhält auch auf diese Weise ziemlich hellgefärbte Dextrone. Die Dauer und der Grad der Erhitzung hängt ebenfalls wesentlich von dem besonderen Zwecke, zu welchem die Lauge bestimmt wird, ab.

Sulfitcelluloseablauge. Nach H. Seidel (Z. angew. 1900, 951) besteht die Ligninsubstanz aus etwa 64 Proc. C, 6 Proc. H und 30 Proc. O. Die Substanz der Sulfitablauge ist das Kalksalz einer Sulfosäure, die durch den Eintritt von SO_2 in das Ligninmolecül entstanden ist. Je nach der Führung des Kochprocesses tritt mehr oder weniger SO_2 ein, bez. bleiben mehr oder weniger Molecüle unsulfonirt. Das Ligninmolecül hat mindestens ein Moleculargewicht von etwa 500.

Herstellung einer unverseiftes Harz enthaltenden, als Papierleim zu verwendenden Harzseife. Um nach C. Dreher (D. R. P. Nr. 112 614) Harzseife, die mit Wasser eine vollkommen gleichmässige Emulsion und einen möglichst hohen Gehalt an freiem, unverseiftem Harz liefert, herzustellen, verwendet man Phenol oder dessen Homologe, worin die Harze leicht löslich sind. Man löst entweder das Harz zuerst in dem Phenolen auf, um es dann mit den bekannten Verseifungsmitteln zu verseifen, oder man stellt erst eine neutrale oder an freiem Harz arme Harzseife her und trägt dann direct in diese in geschmolzenem Zustand die Harzcarbollösung ein.

Zur Herstellung von Papier für geheime Mittheilungen wird nach E. Kretschmann (D. R. P. Nr. 109 201) halbrauhes Papier mit einer Lösung von 1 Th. Kobaltchlorür, $12^1/_2$ Th. Glycerin, 2 Th. Gummiarabicum in 90 Th. Wasser bestrichen, worauf das Papier in der üblichen Weise satinirt und weiter behandelt wird. Schreibt man nun auf dieses Papier mit einer Lösung von Kochsalz in Wasser, so werden die Schriftzüge unsichtbar bleiben, beim Erwärmen in blassgrüner Farbe erscheinen und beim Erkalten wieder verschwinden.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 115 445 zeigt das so beschriebene Papier den Uebelstand, dass, wenn es längere Zeit unbedeckt feuchter Luft ausgesetzt wird, ein Auslaufen und Verwischen der Schriftzüge erfolgt. Um dies zu verhindern, wird das mit Kobalthaloidsalzlösung imprägnirte Papier in eine Lösung von Natriumbicarbonat gelegt, wodurch auf der Oberfläche des Papiers nicht hygroskopisches basisches Kobaltcarbonat niedergeschlagen wird. Schreibt man nun auf solchem Papier mit Kochsalzlösung, der man z. B. einen Zusatz von Essig gegeben hat, so bildet sich nur an den damit beschriebenen Stellen des Papiers farbenveränderliches hygroskopisches Salz, während der unbeschriebene Theil des Papiers gegen Erwärmen oder Feuchtigkeit vollkommen unempfindlich bleibt.

Zur Herstellung von Papier für Geheimmittheilungen wird nach E. Kretschmann (D. R. P. Nr. 111 658) das Papier mit unsichtbaren oder sichtbaren Zeichen versehen, die durch Erwärmen dauernd sichtbar bez. dauernd in ihrer Farbe verändert werden, zu dem Zwecke, eine unbefugte Kenntnissnahme von mit sympathetischer Tinte geschriebenen Mittheilungen feststellen zu können. Zur Herstellung der Schriftzüge für geheime Mittheilungen, welche durch Erwärmen vorübergehend sichtbar gemacht werden, verwendet man z. B. Lösungen von Haloidsalzen des Kobalts oder mit diesen Salzen imprägnirtes Papier, auf welches mit einer Kochsalzlösung geschrieben wird. Für die Controlmarken bedient man sich z. B. einer Tinte, die erhalten wird, indem man eine Messerspitze Paratoluidin mit der gleichen Menge Resorcin in etwa 10 Tropfen Schwefelsäure und der gleichen Menge Wasser löst. Die mit dieser Tinte geschriebenen Zeichen sind von blassrother bis gelblicher Farbe. Erwärmt man das Blatt, um die eigentliche Schrift hervorzurufen, so verändert sich die Farbe der Controltinte in braun bis schwarzbraun, und während die eigentliche Mittheilung beim Erkalten des Blattes wieder unsichtbar wird, ist diese Veränderung bleibend. Statt der angegebenen Tinten kann man natürlich auch andere verwenden, die aber folgende Bedingungen erfüllen müssen. Zur eigentlichen Mittheilung dient eine Tinte, welche für gewöhnlich unsichtbare Schriftzeichen liefert, die durch geeignete Behandlung vorübergehend sichtbar gemacht werden können. Die mit der zweiten Tinte hergestellten Controlzeichen können für gewöhnlich sichtbar sein oder nicht; jedoch müssen sie durch die zum Entwickeln der Schrift nöthige Behandlung bleibend in der Farbe verändert bez. bleibend sichtbar werden.

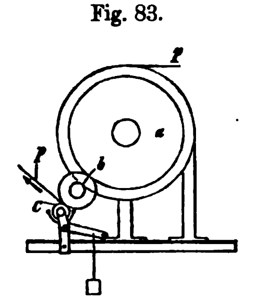
Glätten von Buntpapier. Nach A. Koebig (D. R. P. Nr. 108 892) sind die Glättsteine auf dem Umfang eines rotirenden Cylinders angeordnet, welcher sich in der Richtung der unter ihm fortgeführten Papierbahn dreht.

Tränken von Papier. Nach J. Post (D. R. P. Nr. 108 704) lässt man das Tränkungsmittel unter Anwendung des Vacuums oder besonderen Druckes oder auch beider Methoden nach einander in Papier eindringen, nachdem dieses unter einem starkem Druck aufgewickelt worden ist. Das Papier kann somit die Tränkflüssigkeit nur nach Maassgabe seiner jeweiligen bei dem Wickeln der Rolle erreichten Porosität aufnehmen.

Verreiben von auf Papierbahnen aufgetragener nasser Farbe zur Herstellung von Bunt- und Chromopapier. Nach H. Gmeiner-Benndorf (D. R. P. Nr. 110 328) besorgen die die nasse Farbe verreibenden Bürstenwalzen im Vereine mit den Trägern der Papierbahn den Vorschub der Papierbahn. Zur Ausführung des Verfahrens dient eine Vorrichtung, bestehend aus mehreren hinter einander angeordneten, rotirenden und gleichzeitig hin- und hergehenden Bürstenwalzen in Verbindung mit je einer unteren Gegenwalze.

Zum einseitigen Färben von Papier auf der Papiermaschine wird nach W. Brock (D. R. P. Nr. 114253) das Papier *p* (Fig. 83) auf den letzten Trockencylinder *a* über eine Walze *b* geführt. An diese wird eine den Farbstoff tragende Walze *c* gepresst. Die Papierbahn *p* kommt somit nicht in nassem, sondern in ziemlich trockenem Zustande mit der Färbevorrichtung in Berührung.

Fig. 83.



Um Papierbahnen mit Hilfe einer auf Wasser schwimmenden Oelfarbenschicht zu marmoriren, lässt man nach Leistikow (D. R. P. Nr. 115201) das die Farbenschicht tragende Wasser gegen die über oder durch das Marmorirwasser gezogene Papierbahn fliessen.

Verfahren zur Erzeugung wechselnder Bilder bei Temperaturwechsel von P. J. Bachem (D. R. P. Nr. 112338) ist dadurch gekennzeichnet, dass auf ein und demselben Fleck der mit den Bildern zu versehenden Fläche zwei verschiedene Zeichnungen über einander angebracht werden, wovon die eine mit solchen Farben colorirt ist, welche nur bei gewöhnlicher Temperatur sichtbar sind, bei Erwärmung dagegen verschwinden, die andere aber mit solchen Farben, welche umgekehrt nur in der Wärme sichtbar, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen verschwunden sind, wobei dafür Sorge getragen ist, dass die verschiedenen Farben einander nicht gegenseitig beeinflussen oder zerstören. Angenommen, es handle sich um ein Blumenstück, eine Rose nebst einigen Vergissmeinnicht, von welch' letzteren 1 Th. auf derselben Stelle sich befindet, auf welcher auch die Rose angebracht ist. In diesem Falle werden zunächst die Vergissmeinnichtblüthen mit einer wässerigen Lösung von Kobaltchlorid mittels eines feinen Pinsels bestrichen, hierauf nach dem Trocknen eine Schellack- oder Negativlacklösung auf die ganze von der Rose einzunehmende Fläche aufgetragen und erst nach vollständigem Trocknen dieser Schicht die Rose mit einer wässerigen Lösung von Magnesium-Platin-Cyanür roth gefärbt. Letztere Lösung muss concentrirt sein; wäre sie zu dünn, so würde sich zunächst nur der Rand der Rose färben und man wäre zu einem nochmaligen Bestreichen der übrigen Theile der Rose mit der Lösung genöthigt. Die Vergissmeinnichtblüthen erscheinen bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht gefärbt, höchstens blassgrau, werden aber beim Erwärmen schön blau, während hierbei das Roth der Rose, welches vorher die darunterliegenden Vergissmeinnichtblüthen verdeckte, verschwindet und höchstens ein ganz feiner gelblicher Ton zurückbleibt, auf welchem die Vergissmeinnicht schön gefärbt sichtbar sind.

Copircarton. Nach E. Pötters (D. R. P. Nr. 115387) sind Oelpapier und Löschcarton irgend welcher Beschaffenheit unter Zwischen-

schaltung eines grossmaschigen Gewebes mittels eines wasserbeständigen Bindemittels verbunden.

Verfahren zur Herstellung beliebig geformter Flitter von G. Coliet (D. R. P. Nr. 110 955) ist gekennzeichnet durch die Anwendung von glatten, gemusterten oder mit Leinenüberzug versehenen Papier- oder Holzblättern, deren beide Seiten mit einem Ueberzug aus Emaillelack versehen sind.

Herstellung von Verpackungskörpern. Nach M. Oesterheld (D. R. P. Nr. 107 198) wird gummirte Papier-, Pappe oder Gewebeunterlage mit darauf gepresster Holzwolleschicht in formgemässe Stücke geschnitten und zwischen Patrize und Matrize heiss in die gewünschte Form gepresst.

Herstellung von Holzfilzplatten. Nach R. Teller (D. R. P. Nr. 111 505) wird dickbreiiger Holzstoff entwässert, verfilzt und verdichtet, und die dadurch entstandene Platte wird getrocknet. Die Entwässerung, Verfilzung und Verdichtung erfolgt durch Ausschleudern.

Zum Nachweis von Arsenik in Tapeten wurden nach O. Rössler (Arch. Pharm. 1900, 240) etwa 2 qc einer englischen Tapete aufgerollt und in eine feine Platinspirale (wie man solche zur Spektralanalyse braucht) geschoben, dann in den oberen Oxydationsraum der Bunsen'schen Flamme gebracht und die flüchtige arsenige Säure auf der Aussenseite einer glasirten, mit kaltem Wasser gefüllten Schale aufgefangen. Die arsenige Säure bildet auf der Unterseite einen kaum sichtbaren matten Anflug, welcher mit einem Tropfen salpetersaurer Silberlösung mit Hilfe eines Glasstabes überstrichen wird. Bläst man dann Luft über einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstöpsel darauf, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silber, der sich in einem darauf getropften Tropfen Ammoniak auflöst.

Eigenschaften der Luftfeuchtigkeit auf die Eigenschaften des Papieres bespricht Dalen (M. Vers. 1900, 133). Bei steigender Luftfeuchtigkeit nimmt die Reisslänge ab und die Dehnung zu.

Die Vorbehandlung des Papieres für die mikroskopische Untersuchung bespricht W. Herzberg (M. Vers. 1900, 86).

Cellulosebestimmungen. C. Councler (Chemzg. 1900, 368) prüfte die verschiedenen Verfahren der Zellstoffbestimmung in Hölzern. Darnach sind die Verfahren von H. Müller mit Bisulfit und G. Lange unbrauchbar, weil sie zu niedrige Resultate ergeben. Die Methoden Schulze-Henneberg's und H. Müller's scheinen bessere Resultate zu geben, sind aber zu umständlich und zeitraubend. Namentlich gilt dies von Müller's Verfahren für Hölzer; letztere muss man nicht selten bis zu 20mal abwechselnd mit Brom und Ammoniak behandeln. Bei jeder einzelnen Behandlung muss die Substanz 1. aus dem Stöpselglas auf das Filter, 2. vom Filter in das Siedegefäss, 3. wieder

vom Siedegefäss auf das Filter und 4. zurück in das Stöpselglas verlustlos übergeführt werden, also 4mal, d. h. bei 20 Brombehandlungen 80mal. Diese Arbeit stellt nicht nur an die Geduld und Sorgfalt, sondern auch an die Sehkraft des Chemikers ausserordentliche Anforderungen. Für die Praxis kann dieselbe nicht in Betracht kommen. Wer eine exacte und bequeme Methode der Cellulosebestimmung angäbe, würde sich ein grosses Verdienst erwerben; bis jetzt existirt eine solche nicht.

IV. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

Fette und Schmiermittel.

Zur Gewinnung von Oel aus Nüssen werden diese nach Th. Graham und Kellogg (D. R. P. Nr. 109 237) bei 150 bis 180° leicht geröstet. Dann werden die Kerne, nachdem sie von der sie umgebenden Haut befreit worden sind, durch Rollen zu Brei zerrieben; die breiige Masse wird sodann in einen Mischbehälter gebracht und in demselben mit Wasser angefeuchtet. Während das Wasser langsam zugegossen wird, beginnt das Oel aus der dicken Masse auszutreten und in Folge seines geringeren specifischen Gewichtes nach oben zu steigen. Es hat sich herausgestellt, dass bei der Zugabe von 32 k Wasser aus ungefähr 100 k Nüssen 32 k Oel gewonnen werden können. Es ist hiernach zur Gewinnung von 1 k Oel ebenfalls ungefähr 1 k Wasser nothwendig. Der Ertrag an Oel ist jedoch je nach der Temperatur des Gemisches etwas verschieden; die grösste Menge wird bei einer Temperatur von etwa 55° erhalten, während man bei einer Temperatur von 4° ungefähr 3 oder 4 Proc. weniger erzielt. Mit Hilfe des vorliegenden Verfahrens kann allerdings nicht das ganze in den Nüssen befindliche Oel gewonnen werden; das beste Resultat, welches bei 45 Proc. Oel enthaltenden Nüssen erreicht wurde, waren ungefähr 33 Proc.

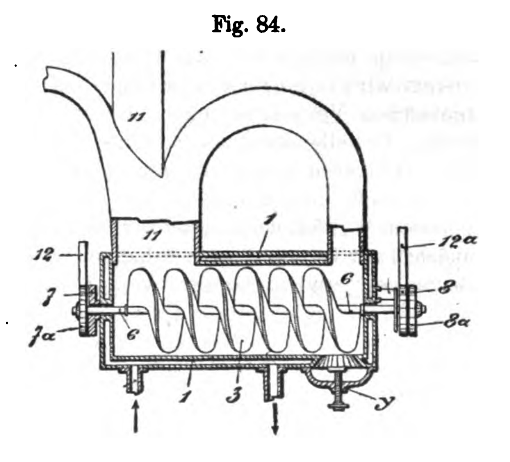
Apparat zur Extraction von ölhaltigen Pflanzenstoffen von G. Mitchell (D. R. P. Nr. 111 068) ist dadurch gekennzeichnet, dass das in den Extractionsapparat eingeführte Mehl vermittels einer mit Mulden versehenen endlosen Kette continuirlich durch ein Lösungsmittel geführt und vom Oele befreit wird, um dann vermittels einer schneckenartigen Bürste durch einen erhitzten Kanal nach aussen befördert zu werden, während das abgesonderte und mit Lösungsmittel gemischte Oel ununterbrochen in Absetzgefässe fliesst, deren Scheitel unterhalb des Niveaus des in dem Extractionsapparat befindlichen Lösungsmittels liegt und die in ihrem unteren Theil mit dem Extractionsgefäss in Verbindung stehen, um in dieses die sich absetzenden Mehltheilchen zurückzuführen.

Fettschmelzapparat. Nach F. X. Miller (D. R. P. Nr. 114 407) ist die im Füllschacht angeordnete Beschickungsvorrich-

tung für Fettschmelzapparate, welche das Austreten von Dämpfen und Gasen verhindert, gekennzeichnet durch eine etwas über die Hälfte mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten gefüllte rotirende Trommel, die am Umfang mit achsial laufenden, mit dem Trommelinhalt durch Oeffnungen in Verbindung stehenden Mulden versehen ist, welche mit wasserdichtem Stoff ausgekleidet sind, der sich bei Aufnahme der zu bearbeitenden Fettstoffe an die Wandungen der Mulden anlegt, beim Entleeren der Fettstoffe hingegen durch das in die Mulde eintretende Wasser aushebt und das darauf lagernde Förderungsgut auswirft, hierbei an den Wandungen des Förderschachtes stets einen dichten Abschluss bewirkend.

Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 114408 desselben ist in dem doppelwandigen Hohlcylinder *1* (Fig. 84), der in bekannter Weise durch Einlassen von Dampf erhitzt wird, eine Förderschnecke *3* angeordnet, welche an den Stirnseiten *4* und *5* des Hohlcylinders *1* drehbar und achsial verschiebbar gelagert ist. Der Hohlcylinder erhält nach der einen oder anderen Seite Gefälle. Wenn statt der Dampfheizung eine den Hohlcylinder umgebende Feuerungsanlage Anwendung finden soll, wird der Hohlcylinder mit einer einfachen Wand ausgestattet. Auf der Schneckenachse *6* sitzen ein loses und ein festes Riemscheibenpaar *7* und *8* bez. *7a* und *8a*, deren Bewegung durch einen seitlich einschiebbaren Keil oder dgl. plötzlich gehemmt werden kann. Das durch die Beschickvorrichtung und den Schacht *11* in den Hohlcylinder fallende, geeignet zerkleinerte Rohmaterial wird durch die Schnecke nach der anderen Seite befördert; hier sich anstauend, drückt das Schmelzgut die achsial verschiebbar gelagerte Schnecke *3* nach der entgegengesetzten Seite *4*; gleichzeitig mit dieser Bewegung gelangt der gekreuzte Riemen *12* von der im Betrieb befindlichen Riemscheibe *7a* auf die an diese anstossende Leerscheibe *7*. Der offene Riemen *12a* gelangt durch die beschriebene Bewegung von der Leerscheibe *8* auf die Vollscheibe *8a* und dreht die Schnecke in entgegengesetzter Richtung, wodurch das Schmelzgut wieder nach vorn gelangt, und so fort, bis das Schmelzgut, welches sich an den Hohlcylinderwandungen erhitzt, gar gesotten ist und entfernt werden kann. Zwecks Probenahme ist am Hohlcylinder *1* ein Schraubenverschluss *y* oder dgl. vorgesehen. Um die Bewegung der Förder-

Fig. 84.



schnecke *3* automatisch regeln zu können, werden die Achse *6a* sowie die zugehörigen Lager mit Gewinden versehen.

Gewinnung von Wollfett. Nach Smith & Sons und W. Leach (D. R. P. Nr. 113 894) wird die Wolle in gewöhnlicher Weise gewaschen. Durch Concentriren der Waschflüssigkeit, z. B. auf $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ ihres Volumens, wird ein so grosser Unterschied zwischen der Dichtigkeit des Fettes oder Lanolins und der Alkalilösung erzielt, dass die Trennung dieser beiden Massen auf mechanischem Wege zweckmässig mittels einer Centrifuge möglich ist. Die Dichte des Fettes beträgt etwa 0,916, während das spec. Gew. der Alkalilösung durch die Concentrirung auf 1,350 bis 1,40 gebracht werden kann. Das so abgetrennte Fett ist praktisch alles Lanolin und die aus der Centrifuge abfliessende Flüssigkeit eine Lösung von Potasche bez. Alkali. Das Fett wird in bekannter Weise auf Lanolin verarbeitet. Die abfliessende Potasche oder Alkaliflüssigkeit wird darauf eingedampft, bis das Ganze eine syrup- oder pastenartige Consistenz erhalten hat. Das concentrirte Product wird in einem Calcinirofen (z. B. Drehofen) erhitzt, so dass die organischen Verunreinigungen entfernt werden und Potasche zurückbleibt. Dieselbe kann alsdann noch in bekannter Weise, z. B. durch Umkrystallisiren weiter gereinigt werden.

Zur Gewinnung eines Wolleinfettungsmittels aus neutralem Wollfett wird letzteres nach E. Maertens (D. R. P. Nr. 110 634) zunächst mit kaltem Aceton behandelt, wobei ein Theil des Wollfettes in Lösung geht und abgezogen werden kann. Der unlösliche Rückstand bildet ein undurchsichtiges, festes, geruchloses, wachsartig fettes, gelblichweisses, in kaltem Aceton oder Alkohol unlösliches, in dem 30fachen Volumen siedenden Acetons jedoch leicht lösliches Product (Product Nr. 4). Dasselbe besitzt im Mittel eine Dichte von 0,96 und eine Schmelztemperatur von 50°. Durch Abdestilliren oder Abdampfen des Acetons von der erwähnten Lösung erhält man ein Zwischenproduct, welches durchsichtig oder durchscheinend, je nach der Temperatur flüssig oder halbflüssig ist, im gereinigten Zustande eine gelblichrothe bis dunkelweingelbe oder braune Färbung hat, riecht und eine harzig klebrige Beschaffenheit besitzt. Dasselbe ist in Aceton bei allen Temperaturen bis 0° löslich. Dieses Zwischenproduct Nr. 5 wird im weiteren Verlaufe des Verfahrens mit kaltem Alkohol ausgelaugt, wobei ein Theil desselben in Lösung übergeht und der andere ungelöst zurückbleibt. — Der aus der alkoholischen Lösung durch Abdestilliren oder Abdampfen des Alkohols gewonnene Theil besteht aus einem transparenten, bei den gewöhnlichen Temperaturen flüssigen oder halbflüssigen, gelblichrothe bis dunkelweingelbe oder braune Färbung besitzenden riechenden Körper von harzartig klebriger Beschaffenheit. Derselbe (Nr. 1) ist in kaltem Aceton und Alkohol leicht löslich und hat eine um weniges grössere Dichte als Wasser. Der Rückstand nach der Behandlung mit Alkohol bildet das gewünschte Wolleinfettungsmittel; es ist eine ölige, durchsichtige oder durchscheinende, flüssige oder halbflüssige geruchlose Substanz, welche

in kaltem Aceton löslich, in kaltem Alkohol jedoch unlöslich und röthlichgelb oder röthlichbraun gefärbt ist. Dieses Product besitzt eine Dichte von 0,96 bis 0,967 und eine Schmelztemperatur von 10° bis 26,7° (Product Nr. 3). — Das Verfahren kann auch derart abgeändert werden, dass zuerst Alkohol und dann Aceton verwendet wird. Das erstere Verfahren kann daher als Aceton-Alkohol-Process, das zweite als Alkohol-Aceton-Process bezeichnet werden. Bei Anwendung des Alkohol-Aceton-Processes wird das Wollfett zunächst durch Alkohol ausgelaugt, wobei das beschriebene Product Nr. 1 in Lösung geht, welche abgezogen wird. Der vom Alkohol befreite Rückstand ist eine undurchsichtige, fette, je nach der Temperatur feste oder halbflüssige Substanz, welche in kaltem Alkohol fast unlöslich ist (Zwischenproduct Nr. 2). Im weiteren Verlaufe des Verfahrens wird dieses mit kaltem Aceton behandelt und dadurch in zwei Theile zerlegt. Der lösliche Theil ist identisch mit dem oben beschriebenen, das gewünschte Wolleinfettungsmittel bildenden Product Nr. 3, der unlösliche Rückstand hingegen ergibt Product Nr. 4. — Man kann die Lösungen in Alkohol bez. Aceton dadurch in beschleunigter Weise erzielen, dass man heiss löst und dann auf die gewünschte niedrigere Temperatur abkühlt, ehe man eine Scheidung vornimmt, so dass schliesslich die Lösungsfähigkeit der beiden Lösungsmittel bei kalter Temperatur für die Zerlegung zur Geltung kommt. Als Alkohol kann man sowohl Aethyl- als auch Methylalkohol verwenden; ersterer ist jedoch wegen der gleichmässigeren Resultate vorzuziehen. — Das Verfahren hat den Vortheil, dass die dabei erhaltenen anderen Zerlegungsproducte ebenfalls einer praktischen Verwendung fähig sind und so keinen Verlust bedeuten, sondern die Verwerthung des Wollfettes unterstützen. — Das Product Nr. 1, welches im Wesentlichen aus freien Fettsäuren, gewissen Fettsäureäthern und harzigen, gummiartigen und riechenden Theilen des Wollfettes besteht, ist u. A. als Riemen- oder Lederzurichtungsmittel, das Product Nr. 2 u. A. für pharmaceutische und Toilettenpräparate, Product Nr. 4, das aus einer Mischung oder Verbindung gewisser Cholesterin-Aether der Fettsäuren, deren Isomeren oder verwandten Körpern besteht, ist z. B. für Salben, kosmetische Zwecke und für die Zurichtung gewisser feiner Ledersorten verwendbar, während Product Nr. 5 sich als Zusatz zu mineralischen und anderen Oelen eignet, zwecks Erhöhung ihrer Dichtigkeit und Zähigkeit. Product 5 und 2 stellen übrigens Mischungen aus den Producten 1 und 3 bez. 3 und 4 dar.

Zum Reinigen von Oelen bereitet die Aktiebolaget Göteborgs Oljeraffineri (D. R. P. Nr. 108 671) eine Lösung von Alkalihydrat in Glycerin, von welcher soviel in das zu raffinirende Oel zu giessen ist, dass die Fettsäuren neutralisirt werden. Darauf wird die Mischung unter Umrühren bis auf 100° erhitzt, wobei körnige, neutrale Seifen ausgeschieden werden, welche zu Boden sinken, sobald das Rühren aufhört. Das neutrale Oel lässt sich nun leicht klar filtriren. Bei der Behandlung mit Alkalihydrat allein bilden sich in den meisten Fällen schleimige Seifen, die sich erst nach langer Zeit ausscheiden, oder es

entstehen drei Schichten: eine Schicht Oel, eine Schicht Emulsion und zu unterst eine Schicht Lauge. Bei der Erhitzung auf 100° unter Zusatz von Glycerin beginnt die Abscheidung der festen, compacten Seifen in den meisten Fällen schon bei 80 bis 85° und ist vollständig bei einer Temperatur von 90 bis 95°. Die Erhitzung darf nicht auf 110 bis 120° getrieben werden, weil dabei eine Wasserverdunstung bez. Wasserabscheidung aus den Seifen unter ausserordentlichem Schäumen und Volumenvermehrung eintritt. Unter 80° ist eine Wirkung des Glycerins kaum zu bemerken. Körnige neutrale Seifen entstehen erst bei oben genanntem Verfahren, wobei das Gemisch mindestens auf 80 bis 100° erhitzt wird. — Bei billigen Oelen und besonders solchen, deren Neutralfett bei der Verseifung reichliche Mengen Glycerin ausscheidet, kann durch Verseifung eines Theiles dieses Neutralfettes die genannte Menge Glycerin freigemacht werden, welche von den Seifen aufgenommen wird. Bei sauren Oelen, in welchen sich sehr selten freies Glycerin findet, muss man 1- bis 2mal mehr Neutralfett als in dem Oel befindliche freie Fettsäure verseifen. In Folge dessen lässt sich diese Abänderung des Verfahrens nur in den Fällen benutzen, wo sich die abfallenden Seifen mit Vortheil verwerthen lassen. Auch in dem letzten Falle ist eine Erhitzung bis auf 100° erforderlich, um das freigewordene Glycerin wirksam zu machen, damit compacte, körnige Seifen ohne freies Alkalihydrat sich ausscheiden.

An Oelfiltrirapparaten mit mehreren über einander angeordneten Filterabtheilungen, bei welchen die Filtration des Oeles aus der unteren in die nächst höhere Abtheilung stets von der obersten reinsten Schicht der unteren Abtheilung her stattfindet, empfiehlt G. Klingenberg (D. R. P. Nr. 108 553) die Anordnung von frei in die Abtheilungen hineinhängenden, die einzelnen Filterplatten enthaltenden Büchsen und des Verbindungsrohres der beiden untersten Abtheilungen, so dass über dem Oel in jeder Abtheilung eine Luftmenge abgesperrt wird, zum Zwecke, bei einmaliger genügender Compression einerseits einen genügenden Druck zum Abzapfen von Oel in das Absetzen der Verunreinigungen befördernden Zwischenräumen zu sichern, andererseits beim Ablassen der abgesetzten Verunreinigungen ein Durchspülen der Filter von oben nach unten behufs Entfernung anhaftender Schmutztheilchen zu bewirken.

Erhöhung der Leuchtkraft von Brennölen. Nach E. Eckstein (D. R. P. Nr. 108 781) werden 59 Th. doppelt gereinigtes Rüböl und 40 Th. bestes Petroleum mit einander gut gemischt und die Flüssigkeit mit 1 Th. kohlensaurem Natron versetzt, worauf die Mischung 14 Tage bis 3 Wochen an einem mässig warmen Orte sich selbst überlassen bleibt. Nach der Filtration der Flüssigkeit werden 0,01 Th. gelber Phosphor in so viel Tropfen Schwefelkohlenstoff gelöst, als hierzu erforderlich sind, und diese Lösung mit der filtrirten Flüssigkeit vermischt. — Anstatt des Gemisches von Rüböl und Petroleum kann man auch reines Petroleum allein zur Herstellung eines hellleuchtenden Brennstoffes verwenden; man versetzt dann 99 Th. bestes Petroleum mit 1 Th.

kohlensaurem Natron, sowie mit 0,01 Th. in Schwefelkohlenstoff gelöstem Phosphor, und lässt die Masse zwecks Klärung 14 Tage bis 3 Wochen lang stehen.

Gewinnung von Oelen mit Schwefelkohlenstoff. Nach L. Fabre (Oesterr. Chemzg. 1900, 370) sind die schlechten Eigenschaften der mit Schwefelkohlenstoff gewonnenen Oele auf die Unreinigkeiten des letzteren zurückzuführen.

Die Baumwollsamen-Industrie in den Vereinigten Staaten von Nordamerika bespricht C. Pietrusky (Chem. Ind. 1900, 237). Nach verschiedenen, seit d. J. 1783 versuchten aber fehlgeschlagenen Unternehmungen entwickelte sich diese Industrie seit 1870 sehr rasch, so dass jetzt etwa $^1/_3$ der gesammten Samenernte auf Oel verarbeitet werden; die meisten Fabriken liegen jetzt in Indiana und Texas. Ein Ballen Baumwolle liefert etwa 500 k Samen, und 1 t Samen liefert:

An Cottonseed-Oel, 37 Gallons = . . .	275 Pfd.
„ Mehl	725 „
„ Hülsen	850 „
„ Fasern	25 „
Abgängen, wie Staub, Wasser u. dgl. .	125 „

Bei einer durchschnittlichen Jahresernte von 10 000 000 Ballen Baumwolle stellt sich hiernach die Menge des in den Mühlen verarbeiteten Samens auf etwa 1 666 666 t, die zusammen 61 666 642 Gallons Oel, 603 333 t Mehl und 708 333 t Hülsen liefern. Für die Verwerthung dieser gewaltigen Stoffmengen sind die Vereinigten Staaten zum grösseren Theile auf das Ausland angewiesen, nur etwa 40 Proc. des Oeles werden im Inlande selbst verbraucht. Nachdem der Samen in Sieben von verschiedener Maschenweite gehörig gereinigt worden, wird er in den „linter“-Raum gebracht, wo er von den ihm noch anhaftenden kurzen Wollfasern, „linters“ oder „short lints“ genannt, befreit wird. Hierauf gelangt er in den „huller“, eine Maschine, welche die äussere Schale (hull) entfernt, und sobald letztere in einem Separator ausgeschieden, unter schwere Kalanderpressen, um die Oelzellen zu zermalmen. Presst man, ohne weitere Vorbereitungen, das Oel aus dem so präparirten Samen, so erhält man das sogenannte „cold drawn oil“, ein hochgradiges Oel. Das gewöhnliche Verfahren geschieht indessen in der Weise, dass man den Samen ungefähr $^1/_2$ Stunde lang erhitzt, um die ölhaltigen Gefässe in dem Samenfleisch auszudehnen und dadurch das Oel flüssiger zu machen und seine Ausscheidung zu erleichtern. Gleichzeitig wird auch hierdurch noch etwa in dem Fleisch enthaltene Feuchtigkeit aus demselben entfernt. Die richtige Abmessung der Erhitzungsdauer ist von grosser Wichtigkeit, da sowohl zu kurze wie zu lange Zeit die Productionsmenge beeinträchtigt. Die Ausscheidung der Feuchtigkeit aber ist deshalb nothwendig, weil etwa zurückbleibendes Wasser die kostspieligen Presstücher leicht zum Platzen bringt, ausserdem aber auch ein schnelles Verderben des Mehles verursacht. Ist das „Kochen“ beendet, so wird

der Samen unter dem „Former“ in feste Kuchen geformt und sodann unter die Pressen gebracht, wo er einem Druck von bis zu 245 Atm. ausgesetzt wird. Das aus den Pressen abfliessende Oel hat ein dunkles trübes Aussehen. Um dieses rohe Product zu raffiniren, lässt man zunächst die in demselben suspendirten Unreinigkeiten sich in grossen Reservoirs setzen und zieht darauf das klare oben schwimmende Oel ab. Hierauf gibt man dem letzteren, je nach seiner Natur, 10 bis 15 Proc. Aetznatron zu, rührt die Mischung bei 40° gut um und erlaubt 6 bis 36 Stunden zum Setzen. In den Rückständen, die zur Herstellung von Seife, Stearin u. dgl. verwandt werden, setzen sich die in dem Oele noch enthalten gewesenen albuminösen und schleimigen Stoffe ab, ebenso die Farbstoffe, so dass man nach Ausscheidung derselben ein Oel von heller Strohfarbe erhält. Dieses hellgelbe Oel wird weiter gereinigt, indem man es erhitzt und sich abermals setzen lässt oder filtrirt. Man gewinnt auf diesem Wege das „Summer yellow oil“. „Winter yellow oil“ erhält man, indem man das erstere abkühlt, bis es theilweise krystallisirt, und das sich bildende Stearin (etwa 25 Proc.) ausscheidet. Dieses letztere Product bildet das echte „Cottonseed-Stearin“; es findet ausgedehnte Verwendung als Surrogat für Butter und Schmalz, sowie zur Herstellung von Kerzen. Einen anderen ebenfalls, jedoch mit Unrecht, „Cottonseed-Stearin“ genannten Artikel gewinnt man, indem man die Mischung organischer Säuren, welche sich bei der Behandlung der bei dem Reinigungsverfahren des Cottonseed-Oeles erhaltenen „foots“ mittels Mineralsäure bilden, mit überhitztem Dampf destillirt und aus dem Destillat nach eingetretener Abkühlung und Hartwerden das „Olein“ auspresst. Um schliesslich das „weisse Oel“ des Handels zu erhalten, schüttelt man das gelbe Oel unter Zufügung von 2 bis 3 Proc. Walkererde gut durch und filtrirt darauf. Für die europäischen Oelmühlen lag der Gedanke nahe, der auswärtigen Concurrenz dadurch zu begegnen, dass man den Baumwollsamen aus den Vereinigten Staaten einführte und das Oel selbst auspresste. Dem hat sich indessen die Schwierigkeit entgegengestellt, dass der Samen in Folge der demselben anhaftenden kurzen Wollfasern auf dem Transport eine ausserordentliche Hitze entwickelt, welche ein Verderben des Samens zur Folge hat. Die Erfahrung hat gelehrt, dass das beste Oel aus frischem Samen gewonnen wird. In Folge dessen ist denn auch das in den Vereinigten Staaten erzielte Product dem deutschen an Güte überlegen. In dieser Hinsicht erregte im Herbst des vorigen Jahres die Nachricht Aufsehen, dass T. C. Thiele ein Verfahren erfunden habe, den Samen, anstatt, wie bisher allgemein üblich, in der oben erwähnten mechanischen Weise, durch chemische Behandlung von den „short lints“ zu befreien, ohne dadurch den Samen zu verletzen oder den Keim zu vernichten. Nicht nur soll sich dieses Verfahren durch die Vollständigkeit des mit demselben erzielten Resultates auszeichnen, es wurde auch behauptet, dass die abgelösten kurzen Wollfasern in ihrer chemischen Auflösung die Eigenschaften des Arabins enthielten und ein vortreffliches Ersatzmittel für Gummi arabicum, Ceresin u. A. bildeten.

Der Handelsverkehr mit Cottonseed-Oel wird an den Hauptmarktplätzen, wie New-York, Chicago u. A., von der Oelcommission der betreffenden Productenbörse beaufsichtigt; dieselbe stellt für den Handel, Benennung der verschiedenen Artikel, Bestimmung der Tara u. dgl. bestimmte Regeln auf und dient zugleich als Schiedsgericht bei etwaigen Streitfällen. Die Oelcommission der New-Yorker Börse hat im April d. J. ihre „Rules" revidirt; wir führen hier die nachstehenden an, durch welche die verschiedenen im Markte angebotenen Oelsorten charakterisirt werden:

Rule 9. Rohes Cottonseed-Oel muss, um als „prime" zu gelten, aus enthülstem Samen producirt sein, süssen Geschmack und Geruch haben, frei von Wasser und Satz sein und mittels des gewöhnlichen Reinigungsverfahrens, unter normalem Gewichtsverlust, „prime summer yellow" produciren.

Rule 10. Rohes Cottonseed-Oel muss, um als „choice" zu gelten, aus enthülstem Samen producirt sein, süssen Geschmack und Geruch haben, unter normalem Gewichtsverlust, „prime summer yellow" produciren und an freier Fettsäure nicht mehr als 1 Proc. enthalten.

Rule 11. „Summer yellow-Cottonseed-Oel, um als „prime" zu gelten, muss glänzen (brillant) und frei von Wasser und Satz sein und süssen Geschmack und Geruch, sowie eine Strohfarbe (nicht „röthlich") haben.

Rule 12. „Winter yellow"-Cottonseed-Oel, um als „prime" zu gelten, muss glänzend, frei von Wasser und Satz und von süssem Geschmack und Geruch sein, eine Strohfarbe (nicht röthliche) haben und bei einer Temperatur von 0° 5 Stunden lang klar bleiben.

Rule 13. „Winter white"-Cottonseed-Oel, um als „prime" zu gelten, muss eine strohweisse bis weisse Farbe haben, glänzend und von süssem Geruch und Geschmack sein und bei einer Temperatur von 0° 5 Stunden lang klar bleiben.

Rule 15. „Summer white"-Cottonseed-Oel, um als „prime" zu gelten, muss eine strohweisse bis weisse Farbe haben, sowie glänzend und von süssem Geschmack und Geruch sein.

Rule 16. Raffinirte, als „off" bezeichnete gelbe Oele dürfen einen geringeren Geschmack haben, und eine nicht über orange oder „röthlich", jedoch nicht „roth" hinausgehende Farbe.

Rule 17. Falls nichts Besonderes vereinbart, gelten alle Verkäufe von Seifenmaterialien auf der Basis eines Gehaltes von 50 Proc. Fettsäure abgeschlossen, jedoch soll ein Artikel von geringerem Gehalte als 45 Proc. Fettsäure nicht als „good delivery" angesehen werden.

Telfairiaöl aus Ostafrika besteht nach H. Thoms (Arch. Pharm. 1900, 47) aus den Glyceriden der Stearin- und Palmitinsäure, der Telfairiasäure, das ist einer der Linolsäurereihe angehörenden Säure der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$, und einer ungesättigten Oxysäure. Die für letztere ermittelte Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_3$ bedarf noch weiterer Stützen.

Olivenpresslinge sollten nach O. Klein (Z. angew. 1900, 636) möglichst schnell getrocknet werden. — Olivenöl in Fischconserven nimmt Fischöl auf (das. S. 560).

Reinigung des Geruches von Thranen. Nach Ch. Culmann (D. R. P. Nr. 110791) werden 100 k Thran je nach Beschaffenheit desselben mit 2 bis 4 Proc. Alaun oder Aluminiumsulfat in kalt gesättigter, wässeriger Lösung versetzt und mit Dampf von 108 bis 110° behandelt. Diese Einwirkung des Dampfes von dieser Temperatur und der genannten Chemikalien bewirkt eine Spaltung der übelriechenden Stoffe, welche theils als Leimmasse abgeschieden, theils in flüchtigem Zustande durch den Dampf fortgerissen werden, ohne dass der Thran

selbst im Geringsten angegriffen wird. — Um eine Condensation von Wasserdampf und in Folge dessen eine Verdünnung der Chemikalienlösung zu vermeiden, wird der Behälter während der Operation durch schlechte Wärmeleiter umgeben oder erwärmt und das Durchleiten des Dampfes von 108 bis 110° in der Art geregelt, dass eher Wasserabnahme als Zunahme stattfindet. Auf diese Weise wird jede Emulsionsbildung vermieden. Nach zwei- bis vierstündigem Durchleiten, wobei die letzte Spur von üblem Geruch verschwunden ist, wird der Dampf abgesperrt und der Thran stehen gelassen. Es erfolgt beinahe augenblicklich eine glatte Trennung des Thranes von der Chemikalienlösung, ohne Bildung einer Emulsion, so dass der Thran sehr bald abgelassen werden kann. Denselben lässt man dann in Behältern, welche auf ungefähr 80° gehalten werden, sedimentiren. Der Thran klärt sich verhältnissmässig sehr rasch, wird blank und verliert vollkommen den widerlichen Geruch, der selbst beim Erwärmen nicht mehr auftritt, wie es bei manchen scheinbar geruchfreien Thranen der Fall ist. Angeblich bewährt sich das Verfahren besonders zum Reinigen des Geruches von Walfischthran, Dorschleberthran, Robbenthran, Seythran; auch lässt sich dasselbe auf andere Fette, insbesondere auf Talgarten anwenden. Es gelingt hierdurch, geruch- und geschmacklose Oele herzustellen, welche sich gerade so verhalten, wie die aus frischem Speck gekochten Sweetöle.

Abstreifeinrichtung. Um eine tadellose, vorzugsweise für consistente Fette arbeitende Rührvorrichtung herzustellen, hat K. Osterloh (D. R. P. Nr. 111 725) eine doppelt wirkende Abstreifeinrichtung hergestellt, indem feste Abstreifer in Verbindung mit unter Federdruck stehenden, sich selbstthätig einstellenden Abstreifschienen in Verbindung gebracht sind. Diese Vorrichtung wirkt stetig mit einem gewissen Drucke gegen Kesselwandung und Boden, selbst bei etwaigen unrunden, verbeulten oder stark mit Masse angesetzten Flächen.

Schmiermittel. L. Silvermann (D. R. P. Nr. 112 300) empfiehlt die Anwendung der aus dem Mark von Maisstengeln gewonnenen, von den Fasern befreiten Cellulose als Mittel zum Aufsaugen flüssiger Schmiermittel. 2 bis 10 Th. dieses Stoffes nehmen 98 bis 90 Th. Oel auf. Angeblich wird das Schmiermittel nicht fest und nicht ranzig. In Folge dessen bildet die Substanz ein reinliches Schmiermittel, indem dieselbe das Oel frei durchtreten lässt, so dass bei der Anwendung des Schmiermittels das öftere Schmieren gespart wird, denn das Oel wird nur bei Bedarf aus dem Mark herausgezogen, ein Oelverlust somit vermieden. Das Schmiermittel, also die Mischung des Markes mit dem Oel, hat lose, körnige Beschaffenheit, ist trocken, aber gibt Oel ab, sobald ein Druck auf dasselbe ausgeübt wird, da jede Zelle ein Gefäss für sich bildet. Wenn deshalb eine solche mit Schmieröl getränkte Substanz verwendet wird, so hält dieselbe das Oel fest und gibt unter gewöhnlichen Verhältnissen kein Oel ab.

Zur Herstellung von Wagenfett wird nach G. M. Eichmüller (D. R. P. Nr. 110 797) Wollfett geschmolzen und mit Kalk-

hydratlösung in bekannter Weise verseift. Dem Product wird Polysulfidlauge (?) und hierauf so viel Mineralöl zugesetzt, bis eine schmalzähnliche Consistenz erreicht ist. Während des ganzen Verfahrens erfolgt ein inniges Kneten, Zerreiben und Verarbeiten dieser Mischung. Man nimmt zweckmässig auf 35 Th. Wollfett ungefähr 7 bis 10 Th. Kalkhydratlösung und ungefähr 60 bis 70 Th. Polysulfidlauge. Das auf diese Weise hergestellte Wagenfett hat einen hohen Schmelzpunkt, so dass es selbst bei grösserer Wärmeentwickelung nicht abtropft.

Schmiermittel für Leder u. dgl. A. Badoil (D. R. P. Nr. 112 339) empfiehlt die Herstellung eines Lederschmiermittels, welches bei der Behandlung der Flachsstengel mit Seifenwasser und Säure als Nebenproduct gewonnen wird. Die Flachsstengel enthalten nur 37 Proc. faserige Bestandtheile, in den übrigbleibenden 63 Proc. sind 48 Proc. Lignin enthalten. Ein zweckmässiges Verfahren zur Behandlung der Flachsstengel besteht darin, dass man 100 k Flachs mit einer wässerigen Lösung von 8 k Seife während 2 Stunden auf eine Temperatur von 70 bis 80° erhitzt. In Folge dieser Behandlung gehen die nicht faserigen Stoffe in Lösung. Nach Zusatz von 3 *l* Salzsäure auf 10 hl Lauge wird die Masse mindestens 1 Stunde lang bei einer Temperatur von 60° weiter behandelt. Die von den Faserstoffen abgetrennte Flüssigkeit wird nun einer Temperatur von über 100° ausgesetzt und hierauf an freier Luft oder im Vacuum eingedampft. Die Abdampfung darf nur so weit getrieben werden, bis das Product einen weichen Teig bildet. Dieser Teig lässt sich gut mit Oleïn vermischen, er eignet sich, sei es allein oder mit Oleïn gemischt, vorzüglich zum Schmieren von Leder.

Zur Abscheidung des Schmieröles aus Condensationswasser empfiehlt J. Schwager (D. R. P. Nr. 112 512) bituminöse Kohle. In gewissen Fällen genügt es, diese Staubkohle über gröbere Kohle zu schichten und das Wasser hindurchstreichen zu lassen; in der Regel jedoch wird der Kohlenstaub in der Flüssigkeit bewegt, sei es mechanisch oder durch Anordnung so dünner Schichten mit freier Oberfläche, dass die unter Auftrieb durchgeleitete Flüssigkeit den Kohlenstaub bewegt und in der Schwebe erhält. Es ergibt sich in diesem Falle eine genügend reinigende Wirkung, um durch eine Nachfiltration über Schwamm oder Bimsstein, welcher etwa mitgenommenen Kohlenstaub zurückhalten soll, ein klares, reines, nicht mehr opalisirendes Filtrat zu erhalten.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 115 744 wird dem Condensationswasser von Maschinen mit hoher Spannung so viel Alkali, am besten Kalk, zugesetzt, dass auch die letzten Spuren von Fettsäure ausgeschieden werden. Es genügen dazu weniger als 0,4 k CaO auf 10 hl Condensationswasser. Um den hierbei schwer zu vermeidenden Ueberschuss an Kalk auszufällen, wird das Wasser erwärmt. Nach der Erwärmung wird das Wasser wieder über zerkleinerte, bituminöse Kohle filtrirt und fliesst so vollständig frei von Fett ab.

Entfettung von Condenswasser und anderen Abwässern. Nach G. F. Meyer (D. R. P. Nr. 114489) wird das in heissem Condenswasser suspendirte Fett zunächst durch Hinzufügen von Seifen (am besten in Lösung befindlicher Schmierseife) gebunden. Alsdann wird die Seife durch Ueberführung in Kalkseife mittels staubförmigen Calciumoxydes oder Kalkhydrates abgeschieden.

Zur Wiedergewinnung des Schmieröls aus dem Bilgenwasser nach Pat. 89 029 empfehlen V. Camiz und A. Gobba (D. R. P. Nr. 113 849) unter Ersatz der behufs schliesslicher Isolirung und Reinigung der Oele vorgeschriebenen Apparatur zur Erwärmung der Oelemulsion und folgenden mechanischen Filtration der Oele durch einen Erhitzungsapparat, welcher gleichzeitig zur Scheidung der Emulsion in ihre Bestandtheile und zur chemischen Reinigung der Oele dient. Da das zum Schmieren gebrauchte Oel meistens Mineralöl ist, ohne Zusatz von Pflanzenöl, so genügt die Reinigungsart vermittels Siedens und Absetzenlassens, um 70 Proc. des verbrauchten Oels wiederzugewinnen. Bedient man sich jedoch des Pflanzenöls oder einer Mischung beider zum Schmieren, so setzt man der Emulsion vor dem Erhitzen zweckmässiger Weise etwa 3 bis 4 Proc. krystallisirte Soda oder ein anderes Alkali zwecks theilweiser Verseifung zu. Eine Erhitzung auf den Siedepunkt während 15 Minuten und darauffolgender Ruhe genügt meistens, um 50 Proc. des verwendeten Pflanzenöls wiederzugewinnen. Sollte jedoch kein reines Oel aus dem Entnahmehahn austreten, so fügt man auf 60 k Emulsion etwa 35 bis 40 *l* weiches Wasser, lässt nochmals aufkochen und absetzen, wodurch man in den allermeisten Fällen ein reines Oel erhält. Sollte aber in vereinzelten Fällen das angegebene Resultat nicht erreicht werden, so genügt ein nochmaliger Zusatz von 4 bis 6 Proc. Soda in jedem Falle, um nach nochmaligem Kochen ein reines Oel zu erhalten.

Herstellung einer Masse zum Einfetten von Metallgegenständen. Die Masse, welche nach O. Vetter (D. R. P. Nr. 106 040) zum Einfetten von Metallgegenständen, insbesondere von Waffen und Munition verwendet wird, um dieselben gegen atmosphärische Einflüsse zu schützen, wird dadurch erhalten, dass gleiche Gewichtstheile reines Bienenwachs und Copaivabalsam zusammengeschmolzen werden.

Oelsparvorrichtung. G. Heil (D. R. P. Nr. 115 168) beschreibt eine Verbesserung des Oelfilters nach Pat. 100 728.

Schmierverfahren. Nach M. Smetana (D. R. P. Nr. 111484) gelangen Oele und Fette oder beide zusammen zur Verwendung, welche die Eigenschaft der Emulsionsfähigkeit haben; doch brauchen dieselben nicht ausschliesslich für sich allein verwendet zu werden, sondern man kann dieselben auch in Verbindung mit Mineralölen, Harz- oder Theerölen benutzen. So bewährt sich z. B. 5 bis 10 Proc. emulsionsfähiges Oel und 95 bis 90 Proc. Mineralöl sehr gut in der Praxis. Von allen bisher erprobten Mischungen scheint sich bis jetzt am besten eine solche

aus 5 bis 10 Proc. Oelfirniss und 95 bis 90 Proc. Mineralöl zu bewähren. Der Oelfirniss verliert vollständig die Eigenschaft des Trocknens, erstarrt bei 12 bis 15° nicht, was besonders für eine Winterschmiere sehr vortheilhaft ist, setzt keinen Bodensatz ab und vermischt sich mit dem Mineralöl so innig, dass auch dieses zu einer Art Emulsion wird.

Flüchtige Fettsäuren in Pflanzenfetten. Nach S. Blumenfeld und H. Seidel (M. Wien. 1900, 165) wurden durch Verseifen, Ansäuern und Destilliren erhalten:

aus Illipefett . .	1,43	Proc. flüchtige Fettsäuren,
aus Palmkernfett .	4,53	" " "
und aus Cocosfett	15,10	" " "

Die Fettsäuren wurden in absolutem Alkohol gelöst und in bekannter Weise mit trockenem Chlorwasserstoffgas verestert. Die gereinigten Ester zeigten einen ausgesprochenen Geruch nach Cognacöl, insbesondere der Geruch der Ester aus dem Cocosfett war von dem eines Handelscognacöls nicht zu unterscheiden. Die Glyceride der flüchtigen Fettsäuren lassen sich nicht von der Glyceriden der festen trennen; eine Destillation der Fette mit überhitztem Wasserdampf ergab beim Cocosfett 8,5 Proc. freie Fettsäuren, beim Palmkernfett 0,2 Proc., welche bereits als solche in den Fetten enthalten waren.

Refractometrische Untersuchung von Fetten und Oelen bespricht Utz (Apoth. 1900, 651), — Tischtschenko (Chemzg. 1900, 152) die Zusammensetzung des Rennthierfettes.

Japanwachs enthält nach A. C. Geitel (J. prakt. 61, 151) Japansäure, $C_{20}H_{40}(COOH)_2$. — Die Untersuchung von Wachs besprechen J. Werder (Chemzg. 1900, 967) und K. Dieterich (das. S. 995).

Hübl'sche Jodaddition. Nach P. Welmans (Z. öffentl. 1900, 86) ist die von Waller vorgeschlagene Art der Ausführung nicht vortheilhaft. — Bestimmung der Jodzahl in Fetten nach J. Bellier (Ann. appl. 1900, 128).

Knochenfettanalyse nach H. Mennicke (Chemzg. 1900, 923). — Nach F. Utz (Pharmzg. 1900, 490) ist die Soltsien'sche Reaction auf Sesamöl mit Zinnchlorürlösung die empfindlichste und sicherste der bekannten Reactionen auf Sesamöl.

Nachweis von Cottonöl durch die Halphen'sche Farbenreaction bespricht P. N. Raikow (Chemzg. 1900, 562). — Macassaröl untersuchte J. Wijs (Chem. Rev. 1900, 46).

Die Welmans'sche Reaction zum Nachweise pflanzlicher Oele bespricht P. Soltsien (Z. öffentl. 1900, 187). Darnach kann zur Beurtheilung eines Fettes stets nur diejenige Reaction mit Phosphormolybdänsäure herangezogen werden, welche bei andauernder Berührung von Fett und Reagens innerhalb weniger Minuten, etwa 5, eintritt.

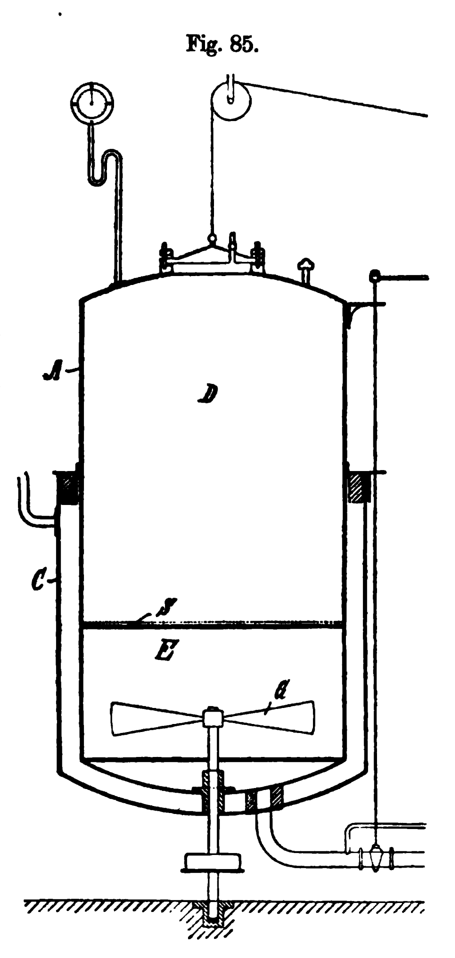
Fettsäuren, Seife, Glycerin.

Verfahren zur Zerlegung von Fetten bez. Oelen in Glycerin und Fettsäuren von E. Twitchell (D. R. P. Nr. 114491) ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Schwefelsäure mit einer Fettsäure und einem Körper der aromatischen Reihe (also eine aromatische Sulfofettsäure) dem Gemisch von Fett bez. Oel und Wasser zugesetzt wird, worauf durch Erhitzen der Mischung in offenen Gefässen die Zersetzung des Fettes bez. Oeles erfolgt. In ein offenes Gefäss wird eine bestimmte Menge geschmolzenes Fett bez. Oel eingebracht, dann 1 Proc. eines der genannten Producte, entweder der Sulfofettsäure, oder der aromatischen Sulfofettsäure zugesetzt, worauf die Masse sorgfältig durch einander gerührt und nach Zusatz von 50 Proc. Wasser, vorzugsweise durch Einleiten von Dampf, welcher gleichzeitig das durch Verdampfung verloren gehende Wasser ersetzt, zum Kochen erhitzt wird. Die Zeitdauer des Kochens richtet sich nach der Menge des zugesetzten Reagens. Ist 1 Proc. desselben in Anwendung gebracht, so wird der Kochprocess vortheilhaft während 12 bis 20 Stunden fortgesetzt. Sind dagegen 5 Proc. zugesetzt, so dauert der Kochprocess 5 bis 12 Stunden. Der Grund, weshalb ein grösserer Procentsatz nicht zugesetzt wird, besteht lediglich darin, dass die Kosten des Verfahrens dadurch vergrössert werden. Nach Beendigung des Kochprocesses wird das Glycerin und das Wasser vom Boden des Behälters abgezogen. Enthält das zu zerlegende Fett keine freie Fettsäure, so ist es erforderlich, etwas von derselben zuzusetzen, um die Löslichkeit des die Zerlegung bewirkenden Productes im Fett zu vermehren. Die durch die Zerlegung gebildeten Fettsäuren werden dann aus dem Behälter abgelassen und sind für die Verwendung in Seifen- oder Lichtfabriken fertig. Sie können natürlich, wenn sie weiter verarbeitet werden sollen, auch in der bekannten Weise besonders raffinirt werden.

Zur Ueberführung der in Fetten und Oelen enthaltenen Oelsäure in eine feste Fettsäure wird nach P. Wunder (D. R. P. Nr. 116 695) das Fett in schmiedeisernen Kesseln auf etwa 80 bis 90° erhitzt und sodann etwa $^1/_5$ der ganzen zur Verwendung kommenden, durch Erfahrung nach der Natur des Fettes festgestellten Menge (5 bis 15 Proc.) an Schwefelsäure von 66° zugefügt und dabei ein schwacher Dampfstrom von etwa 150° hindurchgeleitet. Ist dadurch und durch fortgesetzte directe Unterfeuerung die Temperatur auf 120° gestiegen, so wird der Rest an Schwefelsäure eingetragen und je nach der Art des Fettes eine kürzere oder längere Zeit hindurch (event. stundenlang) durch schwache Unterfeuerung eine bestimmte Temperatur innegehalten. Diese Temperatur liegt für animalische Fette am vortheilhaftesten bei etwa 150°, für vegetabilische tiefer. Nach genügend langer Einwirkungsdauer wird der Dampf abgestellt, die Masse in einen kupfernen Kessel herübergepumpt und dort mit kochendem Wasser ausgewaschen und in bekannter Weise weiter verarbeitet. — Bei dem vorliegenden

Verfahren wird eine vollständige Zersetzung der sich bildenden Glycerinschwefelsäure zu einer kohligen Masse bewirkt, wobei sich schweflige Säure bildet. Die Umwandlung der Fettsäuren wird durch den eingeleiteten, überhitzten Dampf wesentlich unterstützt und schützt diese zugleich bei den innegehaltenen Temperaturen vor Zersetzung. — Versuche haben ergeben, dass innerhalb weiter Grenzen und unabhängig von der Menge der in dem ursprünglichen Fett enthaltenen Oelsäure die Umwandlungsreaction stets bei einem bestimmten Punkte stehen bleibt, d. h. also, dass bei der Verarbeitung irgend eines ölreicheren oder -ärmeren Fettes stets etwa 30 Proc. bei 250 Atm. Druck abpressbares Oel hinterbleiben, aus welchem Grunde sich die beschriebene Methode nicht nur auf die Fette selbst, sondern auch auf die Fette unter Zusatz des ganzen oder eines Theiles des aus den Pressen ablaufenden Oeles anwenden lässt. — Der Maassstab für die Menge der dem Neutralfett zuzusetzenden Oelsäure ist das Vorhandensein einer genügenden Menge von Neutralfett, dessen Glycerin bei dem vorliegenden Verfahren durch das Zusammenwirken der Schwefelsäure und des Wasserdampfes in der bereits angegebenen Weise möglichst gleichmässig fortdauernd zu Kohle verbrannt wird, wobei die Schwefelsäure eine Reduction zu schwefliger Säure erleidet.

Fig. 85.



Zum Kochen von Harzseife ist nach L. Keferstein, E. Smith und G. Huth (D. R. P. Nr. 111 132) das Harz auf ein in einem Kochkessel angeordnetes Sieb derart gelagert, dass das durch die aufsteigenden Dämpfe schmelzende Harz in Regenform durch das Sieb in die Lauge tropft. Der mittlere und untere Theil eines aufrecht stehenden, mit Mannloch bez. Füllöffnung versehenen cylindrischen Kessels *A* (Fig. 85) ist in bekannter Weise von einem Dampfmantel *C* umgeben, um den Kessel heizbar zu machen. Der Kessel *A* ist durch

ein Sieb *S* in zwei Räume getheilt. Der obere grössere Raum *D* dient zur Aufnahme des Harzes, während der untere Raum *E* die Lauge enthält, in welche das durch die aufsteigenden Dämpfe geschmolzene Harz, von dem Sieb *S* herabtropfend, gelangt und mit der Lauge verkocht wird. In dem unteren Raume *E* ist ein Flügelwerk *G* angebracht, welches zum Umrühren der Masse dient. Die fertig gekochte Harzseife wird zum Zweck der Reinigung und Entfärbung unter Druck durch ein Siebfilter gepresst, welches durch eine Rohrleitung mit dem Kocher in Verbindung steht.

Zur Herstellung von Seifenpulver wird nach J. Künstner (D. R. P. Nr. 113023) die in Seifenpulver zu verwandelnde, wasserhaltige, flüssige Seife in einem geschlossenen Kessel auf eine bestimmte Temperatur und bei einem erhöhten Druck erhitzt, und dann plötzlich aus dem Gefäss herausgelassen, wobei sie sich in eine grosse Anzahl von Bläschen verwandelt. Die Erhitzungstemperatur hängt von der Beschaffenheit der zu verarbeitenden Seifenmasse, besonders von ihrem Wassergehalt und auch davon ab, wie viel Wasser dem Seifenpulver belassen werden soll. Nachdem in dem Erhitzungsgefäss der richtige Druck und die richtige Temperatur erreicht sind, lässt man die erhitzte Masse, am besten durch ein mit einem regelbaren Hahn versehenes Rohr, plötzlich in einen entsprechend grossen Raum einströmen, so dass der auf der Masse lastende Druck plötzlich aufgehoben wird. Die in Folge dessen eintretende Vertheilung in einen feinen Nebel veranlasst eine erhebliche Verdampfung des in der Masse enthaltenen Wassers, besonders auch deswegen, weil eine Ueberhitzung des Wassers stattgefunden hat und weil eine starke Verminderung des Druckes erfolgt. Die mehr oder weniger wasserarm gewordene Seife setzt sich in staubförmigem Zustand auf dem Boden des Raumes ab. Durch entsprechende Wahl des Druckes und der Temperatur, sowie der Grösse des Raumes, in dem die Zerstäubung erfolgt, gelingt es, die Vertheilung der Masse in gewünschter Weise zu regeln.

Zur Herstellung einer gelatineartigen Seife werden nach J. Stockhausen (D. R. P. Nr. 113433) 100 Th. Ricinusöl mit 30 Th. Schwefelsäure von 66° B. versetzt, wobei sich keine schweflige Säure entwickeln darf. Diese Mischung lässt man 1 bis 2 Tage an einem kühlen Orte stehen und rührt während dieser Zeit noch einige Male um. Aus dem erhaltenen Product wird die gelatineartige Seife nach folgendem Verfahren hergestellt: 1. Zu 100 Th. des sulfonirten Oeles werden 60 Th. Natronlauge von 36 bis 37° B. auf einmal unter kräftigem Durchrühren zugegeben. Die Masse wird nun unter Erhitzung klar und gelblich. Man lässt darauf die Mischung mehrere Tage stehen, bis das Glaubersalz vollständig auskrystallisirt ist und die Seife sich abgeschieden hat. Dann wird die Seife vom Glaubersalz geschieden und so lange gekocht, bis das Schäumen aufhört, und eine Probe beim Erkalten gelatinös erstarrt und die charakteristischen Merkmale einer Seife zeigt. — 2. Zu 100 Th. desselben sulfonirten Oeles werden 100 bis 200 Th. einer lauwarmen Koch-

salzlösung von 25 bis 30° B. behufs Entfernung der noch vorhandenen Schwefelsäure und anderer Producte gegeben. Nach gutem Durchrühren lässt man die Mischung je nach Erforderniss mehrere Tage stehen, bis sich das Oel gut abgeschieden hat, so dass man es von der Unterlauge abgiessen kann. Nun gibt man zu 100 Th. des auf diese Weise gereinigten, sulfonirten Oeles 39 Th. Natronlauge von 36 bis 37° B. unter Umrühren zu und kocht die Seife wie beim 1. Verfahren, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten gelatinös erstarrt und die charakteristischen Merkmale einer Seife zeigt. Man kann auch verdünntere Lösungen von Alkalien in entsprechend grösseren Mengen verwenden; das so erhaltene dünnflüssige Product stellt dann lediglich eine wässerige Lösung der gelatineartigen Seife dar und kann entweder in diesem Zustande verwendet, oder zur Gelatineconsistenz eingedampft werden. Ferner kann man auch erst durch Zusatz einer geringen Menge Alkalien ein Türkischrothöl herstellen und dieses Türkischrothöl durch Zufügen von mehr Alkali und Erhitzen in die neue Seife überführen. Das Erhitzen der Flüssigkeit braucht nicht immer durch äussere Wärme bewerkstelligt zu werden. Es genügt bisweilen, besonders wenn ein grösserer Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden ist, auch die durch die Reaction selbst entwickelte Wärme. In manchen Fällen lässt sich sogar das Verseifen der sulfonirten Masse mit den Alkalien ohne Kochen ausführen, jedoch zeigt dann das so hergestellte Product Ausscheidungen beim Zusatz grösserer Mengen von Salzen (Kochsalz, Glaubersalz, schwefelsaurer Magnesia und dergl.), was besonders für das Färben mit substantiven Farbstoffen, das Appretiren und Schlichten in Betracht kommt. Durch grösseren Alkalizusatz lässt sich selbstverständlich die saure, gelatineartige Seife auch in neutrale oder alkalische Seife verwandeln. Die Gelatineseife ist im festen Zustand gelatinös; sie löst sich in jeder Concentration klar in Wasser. Diese klare wässerige Lösung reagirt sauer und wird durch Zusatz von Salzen, wie Kochsalz, Glaubersalz u. s. w., nicht getrübt. Die Türkischrothöle lösen sich trüb in Wasser; diese trübe Lösung reagirt ebenfalls sauer, die auf Zusatz von Alkali geklärte Lösung der Türkischrothöle hingegen reagirt alkalisch. Salze rufen milchige Trübung hervor. Dagegen ist die Türkischrothölseife des Pat. 74 176 bei solchen Farbbädern, die unter Zusatz von Kochsalz, Glaubersalz u. s. w. angesetzt werden, auch schon ohne diese Salze wegen der Ausscheidungen nicht zu verwenden; und die Türkischrothöle haben den Nachtheil, dass durch sie beim Färben mit substantiven Farbstoffen in gemischten Geweben die animalische Faser dunkel, die vegetabilische hell angefärbt wird, während die neue Gelatineseife das Umgekehrte bewerkstelligt. Zudem sind im letzteren Falle die Fasern mehr glänzend und weicher. Die neue Seife bildet ferner keine Ausscheidungen bei Anwendung von kalk- oder magnesiahaltigem Wasser, sie verhindert sogar die Ausscheidung von Kesselstein beim Kochen, verringert die Härte des Wassers und regenerirt zersetzte Seifenbäder. Aus Gespinnsten lässt sie sich leicht durch Wasser wieder auswaschen.

Die Herstellung von freies Harz enthaltender Harzseife, die mit Wasser eine vollkommene Emulsion gibt, von C. Dreher (D. R. P. Nr. 112 614), ist gekennzeichnet durch die Verwendung von Phenol oder dessen Homologen, derart, dass das in dem Phenol gelöste Harz entweder mit den bekannten Verseifungsmitteln zum Theil verseift wird oder dass Harzseifen mit Harzcarbollösungen gemischt werden. 100 Th. Colophonium, zerkleinert, werden unter Erwärmen bis auf etwa 100° in 20 Th. 100proc. roher Carbolsäure vom Siedepunkt 190 bis 200° gelöst und unter Rühren eine Lösung von 9,5 Th. calcinirter Soda in 20 Th. Wasser eingetragen. Das Aufschäumen ist nach kurzem Erwärmen und damit die Reaction beendigt. Der Leim ergibt mit Wasser von 60 bis 70° angerührt sofort eine schöne, gleichmässige Emulsion. — An Stelle der obigen 9,5 Th. Soda kann man auch 12,5 Th. einer Natronlauge von 43° Bé. oder 37 Th. concentrirtes Ammoniak vom spec. Gew. 0,885 verwenden. — Oder man reichert eine Harzseife, erhalten aus 100 Th. Harz und 15 Th. Soda, dadurch an, dass man in die bei etwa 100° geschmolzene Seife, die etwa 25 Proc. freies Harz enthält, also eine Seife darstellt, wie sie in der Papierfabrikation bei gutem Verseifungsverfahren schon gewonnen werden kann, eine heisse Lösung von 25 Th. Harz in 5 Th. Carbolsäure unter Rühren einträgt. Die Mischung gibt glatt mit Wasser von 60 bis 70° eine homogene, milchige Emulsion. Während bislang bei Aufgebot selbst der besten Apparate stundenlanges Kochen zur gleichmässigen Verseifung erforderlich war, erfolgt die Verseifung glatt und in wenigen Minuten bei 80 bis 100°, wenn das Harz zuvor in Carbolsäure gelöst wurde; das Harz befindet sich eben durch das Lösen in Carbolsäure in feinster Vertheilung und wird deshalb von den Alkalien in gleichmässigster und raschester Weise angegriffen. — In der Verdünnung, wie der Papierleim bei der Fabrikation angewendet wird, dass durchschnittlich im Holländer auf 1 *l* Wasser 3 bis 6 g Harz kommen, entsprechend also höchstens $^3/_5$ bis $^6/_5$ g Carbolsäure auf 1 *l* Wasser, ist die Carbolsäure selbst wasserlöslich, und während die Papiermasse das Harz aufnimmt, bleibt die Carbolsäure im Wasser gelöst und fliesst also zum allergrössten Theil mit den Abwässern ab. Die Papiermasse enthält also nach dem Abtropfen der Masse nur noch Spuren von Carbolsäure, die sich auf der Heisstrockenwalze noch vollständig mit dem Wasserdampf verflüchtigt, so dass das fertige Papier vollkommen carbolfrei, also vollkommen geruchlos erscheint.

Seifen, welche allein oder in Mischung mit Harzleim zur Papierleimung dienen sollen, erhält C. Röhr (D. R. P. Nr. 114 819) durch Auflösen bez. Extrahiren von Harz, Oel, Fett, Blut, Seetang einzeln oder zu mehreren in Natron- oder Sulfatzellstoffablaugen.

Herstellung von Salmiakseife. Nach O. Seeber (D. R. P. Nr. 113 895) bereitet man durch theilweise Verseifung einer Fettsäure eine Seife mit stark saurem Charakter und fügt auf 100 Th. dieser noch flüssig-heissen Seife 100 bis 150 Th. Chlorammonium, dem man durch vorheriges Erwärmen den grössten Theil seines Wassergehaltes entzogen

hat, hinzu. Nach dem Erkalten wird diese Seife mit dem Seifenhobel in feine Späne verwandelt und der auf gewöhnlichem Wege bereiteten oder kaltgerührten Seife beigemengt oder durch die Seifenquetschmaschine einverleibt oder dem Seifenpulver beigemischt. Erst wenn diese so bereitete Seife beim Gebrauch im Wasser gelöst wird, entwickelt sich in Folge Einwirkung der alkalischen Eigenschaften der Seife aus NH_4Cl Ammoniak.

Herstellung eiweisshaltiger Seife. Nach W. Schuh (D. R. P. Nr. 112456) wird dem zur Bereitung der Seife nöthigen Fett (z. B. 500 g Cocosbutter) bei entsprechender Temperatur (35 bis 40°) die Lauge (450 g, und zwar Natriumhydrat 100 g und Wasser 330 g) zugesetzt, und dann sofort der mit Formalin (6 g 40proc.) innig vermengte und filtrirte Albuminzusatz (200 g) beigegeben. Das Ganze wird unter fortwährendem Rühren, auf kaltem Wege verseift. Ist das erste Stadium der Verseifung eingetreten, so wird der dickflüssige Seifenleim in mit Tuch ausgelegte Kästen gegossen und bleibt dann der vollständigen Verseifung überlassen. Die Seife ist alsdann ohne weitere Behandlung schneid-, press- und versandtfähig geworden. Die so hergestellte Seife ist von den Mängeln, die allen kalt gerührten Seifen sonst anhaften, frei und übt insbesondere in Folge des beim Gebrauch der Seife noch vollständig reactionsfähigen, auf das Alkali neutralisirend wirkenden Albuminzusatzes keine schädlichen Reize auf die Haut aus. In Folge dessen bleibt auch die empfindlichste Haut, selbst bei sehr häufiger Benutzung der Seife, glatt und geschmeidig und wird für äussere Einflüsse, wie Frost, Hitze oder Nässe, äusserst widerstandsfähig.

Maschine zum Schneiden, Formen und Prägen von Seife u. dergl. leicht zu formenden Stoffen von R. Savory (D. R. P. Nr. 108216), bei der sämmtliche Vorrichtungen vermittels Hebelübersetzungen und Curvenführungen von der Antriebswelle bewegt werden.

Theorie des Verseifungsprocesses bespricht J. Lewkowitsch (Ber. deutsch. 1900, 89). Die Verseifung der Triglyceride ist bis vor Kurzem durch die folgende allgemeine Gleichung ausgedrückt worden:

$$C_3H_5\begin{cases}OR\\OR\\OR\end{cases} + 3\,M\,.\,OH = C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 3\,M\,.\,OR,$$

in welcher M ein einwerthiges Metallatom oder Wasserstoff bedeuten soll. Dagegen fand Geitel (1897), dass der Verseifungsprocess bimolecular verläuft und dass demnach ein Glycerid unter dem Einflusse verseifender Agentien zunächst in Diglycerid, dann in Monoglycerid u. s. w. gespalten wird. Die vorliegenden Versuche bestätigen, dass Diglyceride und Monoglyceride vorübergehend vorhanden sind.

Untersuchung von Oelsäuren bespricht H. Ditz (Chemzg. 1900, 462), — R. Henriques und O. Mayer (Z. angew. 1900, 785) die Bestimmung des Alkalis in Seifen, — F. Freyer (Oesterr.

Chemzg. 1900, 25) die Bestimmung des Zuckers in Glycerinseifen.

Gewinnung des Glycerins aus den Destillationsrückständen der alkoholischen Gährung. Nach Ch. Sudre und Thierry (D. R. P. Nr. 114492) tritt bei der üblichen Destillation von glycerinhaltigen Rückständen im Vacuum stets der grosse Uebelstand ein, dass sich die Masse unter heftigem Schäumen stark aufbläht. Nach dem neuen Verfahren soll dies dadurch verhindert werden, dass man die Rückstände zuerst bei Atmosphärendruck bis auf etwa 200° erhitzt, wobei die das Aufblähen verursachenden Stoffe ausgetrieben werden. Nach dem Entweichen der sich bildenden Gase und Dämpfe kann man ohne Unzuträglichkeit mit der Destillation des Glycerins im Vacuum beginnen.

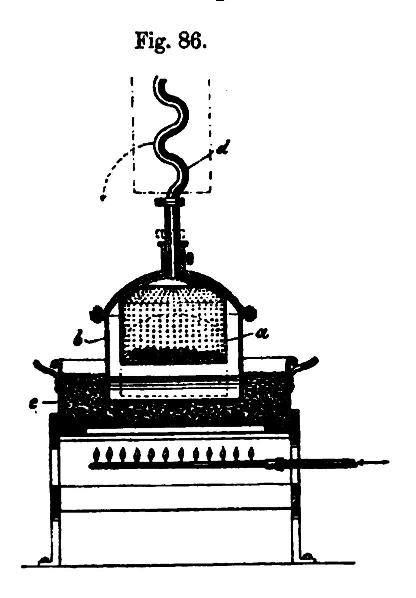
Das Ruymbeke'sche Glycerinverfahren bespricht O. Nagel (Oesterr. Chemzg. 1900, 207). Die Seifenunterlauge, welche zur Gewinnung des Glycerins möglichst schwach an freiem Alkali sein und zum vortheilhaften Betriebe nicht mehr als 0,5 bis 1 Proc. (auf NaOH berechnet) enthalten soll, wird in das sog. Mischgefäss abgelassen, welches mit einer Eintheilung versehen ist, an der man die zur Verarbeitung kommende Menge an Lauge ablesen kann. Auf Grund einer titrimetrischen Bestimmung des Alkaligehaltes wird nun die berechnete Menge an Schwefelsäure hinzugefügt und von dem sich bildenden, mehr oder weniger schleimigen Niederschlage durch Filterpressen abfiltrirt. Die neutrale, klare Lauge wird nun in die Concentrationsgefässe gepumpt; dies sind etwa 3 m hohe Eisengefässe von 1 bis $1^1/_4$ m Durchmesser, welche durch Dampfschlangen erhitzt werden unter gleichzeitiger Anwendung eines Vacuums. Hier wird die Lauge bis zu 22° Bé. eingedampft und dann in einen zweiten, ebenso construirten Eindampfapparat gebracht, in welch letzterem bis zu 28° Bé. concentrirt wird. Dieses Arbeiten in zwei Gefässen ist als das beste befunden worden, sowohl in Bezug auf die Geschwindigkeit, als auch auf die Bequemlichkeit bei der Abfallsalzgewinnung. Bei der Concentration von 28° Bé. scheidet sich der bei weitem grösste Theil des Salzes aus. Wenn dieses Stadium erreicht ist, wird die Lauge durch ein Rohr, welches etwa $^1/_4$ der Höhe des Cylinders von der Basis entfernt ist, abgelassen. Hierauf öffnet man die Arbeitsthür und drückt die dicke Salzmasse direct auf die untenstehenden Vacuumfilter (Eisenkisten mit falschem Boden), wobei die Lauge abgesaugt wird, das Kochsalz am Filter zurückbleibt und wieder zum Aussalzen von Seifen verwendet werden kann. Die 28° Bé. starke Lauge kommt nun wieder in Eisencylinder von der oben beschriebenen Grösse, welche durch Dampfschlangen und directen Dampf von 9 Atm. Druck unter Anwendung eines Vacuums von 60 bis 65 mm erhitzt werden. Das Glycerin destillirt mit dem Wasserdampfe in die entsprechend angebrachten Vorlagen und Kühler über, und zwar so, dass die ersten Vorlagen nahezu reines, die folgenden mehr und mehr verdünntes Glycerin enthalten. Es wird jetzt im Vacuum bis zum spec. Gewicht 1,263 bis 1,265 concentrirt, nochmals mit Wasserdampf destil-

lirt und abermals concentrirt. Es resultirt nach diesem Verfahren Glycerin, welches in Bezug auf specifisches Gewicht und Chlorgehalt allen Anforderungen der Dynamitfabriken entspricht und eventuell durch die bekannte Entfärbung mit Thierkohle ganz wasserhell erhalten werden kann. — Nahezu die ganze Menge des in Amerika erzeugten Glycerins wird nach diesem Verfahren hergestellt.

Firnisse, Anstriche.

Herstellung von Schellacklösungen. Nach B. Pfeiffer (D. R. P. Nr. 112 857) wird das rohe Schellackharz in das durchbrochene innere Drahtgefäss *a* (Fig. 86) gebracht. Dieses befindet sich in einem zweiten geschlossenen Gefäss *b*, welches mit Spiritus beschickt ist und auf einem Wasser-, Oel- oder Sandbad steht. Das Gefäss *a* ist in dem Halse des Gefässes *b* auf und nieder verstellbar und trägt ein Rücklaufkühlrohr *d*. Sobald man nun den Auflösungsprocess beginnen will, stellt man das innere Drahtgefäss *a* so niedrig, dass es in den Spiritus des Gefässes *b* eintaucht und der Lack von dem Spiritus bedeckt wird. Von dem erhitzten Spiritus wird nun ein Theil des Lackes gelöst. Dieser Lösungsprocess geht anfänglich schnell vor sich, er verlangsamt sich aber nach Maassgabe der Auflösung des Harzes und steht schliesslich ganz still, trotzdem noch nicht sämmtliches Schellackharz gelöst ist. Um dies zu vermeiden, wird, wenn ein bestimmter Theil des

Fig. 86.



Harzes gelöst ist, das innere Gefäss *a* mittels der Schraube höher gestellt, so dass die noch nicht gelöste Rohlackmasse sich in dem Drahtgefässe oberhalb der bereits mit Lack gesättigten Spirituslösung befindet. Gleichzeitig erhitzt man den Apparat stärker und es beginnt dadurch aus der Harzlösung Spiritus aus dem Gefässe *b* zu destilliren, der aus der Kühlvorrichtung *d* als reiner Spiritus in das Siebgefäss gelangt, den dort liegenden Schellack löst und in das Hauptgefäss zu dem bereits gelösten Lacke zurückfliesst. — Durch diesen Digestions- und Extractionsprocess gelangt selbst solcher Rohlack, welcher in den erwähnten bekannten Apparaten noch einen Rückstand hinterlässt, zur völligen schnellen Auflösung. Ferner wird durch die Schnelligkeit des Auflösens auch ein längeres Erhitzen vermieden.

Zum Oxydiren von Oel wird dasselbe nach S. Rosenbaum (D. R. P. Nr. 108 633) fein vertheilt mit Sauerstoff behandelt.

Zur Herstellung von Kopalharzpolituren pulvert man nach J. Baetz (D. R. P. Nr. 112 856) den Kopal sehr fein, nöthigenfalls durch Vermahlen auf einem nassen Mahlgang, unter Zuhilfenahme von Wasser, und setzt ihn der gleichzeitigen Einwirkung der Luft und erhöhter Temperatur aus, etwa in der Weise, dass man ihn auf mit Zeug überspannten Holzrahmen in einem stark geheizten Raume ausbreitet und von Zeit zu Zeit umschaufelt. Die Temperatur darf anfangs nicht zu hoch sein, damit der Kopal seine feinpulverige Beschaffenheit behält und nicht zu grösseren Klumpen zusammensintert. Späterhin, wenn der Verharzungsprocess weiter vorgeschritten ist, darf man die Temperatur etwas steigern (bis auf 60°). Die Umwandlung vollzieht sich in 3 bis 4 Wochen, je nach der Feinheit der Pulverisirung, der Dicke der Schicht u. s. w., und macht sich dadurch bemerkbar, dass der charakteristische gewürzhafte Geruch des frisch pulverisirten Manila-Kopals sich verliert und einem anderen schwächeren, aber ebenso charakteristischen Geruche Platz macht und die anfangs weisslich graue Farbe des Kopalpulvers in gelbgrau übergeht. Die Löslichkeit des Kopals in Spiritus wird durch dieses Verfahren nicht geändert und eine Lösung des vorbehandelten Kopals in Spiritus unterscheidet sich äusserlich in keiner anderen Weise von einer Lösung von rohem Kopal, als durch seine etwas gelblichere Farbe. Erst beim Poliren treten die charakteristischen Unterschiede zu Tage.

Zur Herstellung von Malerfarben schmilzt man nach J. Fischer (D. R. P. Nr. 109 148) 100 Th. Dammarharz mit 30 Th. Krystallsoda zusammen, löst die Masse nach dem Erkalten in Benzin und filtrirt. Durch das Zusammenschmelzen des Dammarharzes mit Soda wird dessen freie Harzsäure in Harzseife übergeführt, welche in Benzin unlöslich ist und durch Filtration entfernt werden kann. Durch die Entfernung der freien Harzsäure aus dem Malmittel wird der Vortheil erreicht, dass die mit dem Malmittel vermischten Farbstoffe in keiner Weise verändert werden. Ferner schmilzt man Bernstein unter Zusatz von Mohnöl oder ähnlichen trocknenden Oelen mit Spicköl und gibt dieser Mischung rectificirtes Petroleum zu. Das Mischungsverhältniss der Stoffe ändert sich je nach der herzustellenden Farbe. Es kann z. B. folgendes sein:

100 Th. Bernstein,
600 „ Mohnöl,
600 „ Spicköl und
300 „ Petroleum.

Diese Stoffe werden mit der Dammarharzbenzinlösung innig vermischt, und zwar in solchem Verhältniss, dass die Dammarlösung den überwiegenden Theil bildet. Dies ist insofern wesentlich, als dadurch ein rascheres Trocknen ohne Zusatz von Terpentinöl oder Trockenmitteln erreicht wird. Der Farbstoff wird mit dem nach obigem Verfahren er-

haltenen Bindemittel in bekannter Weise auf der Platte oder der Farbmühle verrieben. Die zur Verwendung kommende Menge des Bindemittels ändert sich je nach Art des Farbstoffes.

Zur Herstellung eines schnell trocknenden Lackes werden nach J. R. Wood (D. R. P. Nr. 109 052) 3 g Harz in 10 cc Benzin oder in einem anderen leicht flüchtigen Lösungsmittel, dem eine geringe Menge Eukalyptusöl zugemischt ist, aufgelöst. Falls Ausscheidungen vorhanden sind, wird die Lösung nach längerem Stehen filtrirt. Zweckmässig kann man das Harz vor der Auflösung in Benzin erhitzen und dann kalt werden lassen, jedoch kann in einzelnen Fällen diese Erhitzung wegfallen, da das Harz hierdurch hart und weniger klebrig wird. Der nach vorliegendem Verfahren erhaltene, fast wasserhelle Lack wird mittels eines Tuches bez. weichen Leders aufgetragen.

Herstellung wetterbeständiger Farben. Nach H. Lösner (D. R. P. Nr. 113 242) wird mit 30 bis 40 Th. Firniss oder einem entsprechenden anderen trocknenden Oele ein Gemisch von 30 Th. Cement und 10 Th. Kieselsäure, ausserdem 20 bis 30 Th. eines Farbkörpers (Schwarz, Oxydroth, Baryumsulfat u. dgl.) angerieben. Die Menge des anzuwendenden Firnisses richtet sich hierbei nach dem angewendeten Farbzusatz, indem viele Farbsorten mehr Firniss verlangen als andere. Der Cement-Kieselsäurezusatz kann je nach den Ansprüchen, die an die Farbe gestellt werden, erhöht oder verringert werden, indem eine cementreiche Masse eine grössere Festigkeit besitzt als eine cementarme. — Die Zusätze müssen vorher fein gepulvert und auf das Sorgfältigste getrocknet werden, da Feuchtigkeit, welche vor dem Streichen in die Farbe gelangt, natürlich die bindende Kraft des Cementes vorzeitig zerstört.

Druckfarben. Nach H. Kinloch (D. R. P. Nr. 109 825) setzt man der zu verwendenden Farbe zunächst eine geeignete Menge einer Mischung zu, welche zusammengesetzt ist aus:

Glycerin	10 g
Copaivabalsam	20
Sandelholzöl	2,5
Petroleum	2,5
Fichtenbalsam	2,5
Alkohol	5
Braunsteinpulver (fein gebeuteltes)	25
Terpentin	2,5

Die Mischung muss innig mit der Farbe gemischt werden, und zwar durch fortgesetztes Umrühren. Man fügt alsdann zu der genannten Farbmischung eine zweite Mischung hinzu, bestehend aus:

Chloroform	16 g
Aether	16

Schliesslich wird die Mischung noch mit ungefähr 31 g reinem Ammoniak versetzt.

Herstellung eines Lackes. Nach E. Casanella (D. R. P. Nr. 114488) wird zur Herstellung eines wasserdichten, isolirenden, gegen die Sonnenstrahlen widerstandsfähigen Lackes der bei der Destillation von Ricinusöl verbleibende kautschukartige Rückstand in Kohlenwasserstoffen oder in Spiritus gelöst.

Herstellung einer conservirend wirkenden Anstrichmasse für Schiffsböden. Nach H. Alexander (D. R. P. Nr. 107237) werden einer in bekannter Weise hergestellten Anstrichmasse Schwermetall-Xanthogenate, insbesondere methyläthyl- oder amylxanthogensaures Kupfer oder Zink in fester Form oder in Schwefelkohlenstofflösung zugesetzt. Diese Xanthogenate sollen sich von anderen Zusätzen dadurch vortheilhaft unterscheiden, dass ihnen neben der Giftwirkung gleichzeitig auch färbende Eigenschaften zukommen.

Verarbeitung von geronnenem Holzöl. Nach W. Haller (D. R. P. Nr. 114400) wird, um das in allen Lösungsmitteln unlösliche, geronnene Holzöl, welches durch längeres Erhitzen von Holzöl auf Temperaturen über 200° erhalten wird, in eine lösliche Form überzuführen, bei Temperaturen über 300° mit Mohn- oder Nussöl zusammengeschmolzen. Die erhaltene Masse wird von den gebräuchlichen Lacklösungsmitteln leicht aufgenommen.

Herstellung von Lack aus Holz und anderen ligninhaltigen Stoffen. Nach Zühl & Eisenmann (D. R. P. Nr. 114403) werden Holz oder andere ligninhaltige Stoffe mit Anilin oder seinen Homologen unter Druck mehrere Stunden erhitzt, wobei das Lignin und incrustirende Stoffe des Holzes in Lösung gehen, während Cellulose zurückbleibt. Die Lösung wird abgepresst, theilweise eingedampft und aus dem Rückstand das Lignin durch Aether, Petroläther oder dgl. ausgefällt. Das gefällte Product stellt den direct zu verwendenden Lack dar.

Herstellung eines Ersatzes von trocknendem Oel durch Anwendung von Petroleum. Nach Weygang's Oil Products Company (D. R. P. Nr. 114977) wird Harz in erhitztem Petroleum gelöst, zur Lösung wird das mit Wasser angeschlämmte Oxyd eines Erdalkalimetalls, vorzugsweise Calciumoxyd, in solchen Mengen gegeben, dass das Harz nicht eine völlige Verseifung erfährt. Zur Erhöhung der Trockenfähigkeit des Oeles kann das Erdalkalioxyd auch durch ein Metalloxyd ersetzt werden.

Anstrichmasse. Nach Möller & Cp. (D. R. P. Nr. 115859) erhält eine in bekannter Weise aus Kohlen- oder Holztheer unter Zusatz von Eisenvitriol und Eisenoxyd oder Schlämmkreide und Kalk hergestellte Anstrichmasse einen Zusatz von Mehl und Wasser.

Herstellung von festhaftendem Aufdruck auf Zinkblech. Um nach G. Kramer (D. R. P. Nr. 114402) eine durchaus feste Verbindung zwischen Lack und Blech zu erzielen, wird das Zinkblech nach vorherigem Reinigen und Abschliessen wiederholt mit Lackfirniss überzogen, sodann auf 220° erhitzt und mittels Eiswassers abgekühlt, worauf nach dem Auftragen des Bildes eine nochmalige

Bearbeitung mit Lackfirniss, Erhitzung und starke Abkühlungen in Eiswasser erfolgt.

Herstellung eines Politurschleifgrundes. Nach H. Simson (D. R. P. Nr. 114 811) wird fein zerriebener, mit Wasser angerührter dünnflüssiger Caseïnkalk mit etwas Aether versetzt und die Mischung auf das vorgebeizte Holz aufgetragen. Die Poren und Vertiefungen des Holzes sollen durch die neue Grundmasse so vollständig ausgefüllt werden, dass nur ein einmaliges Poliren nöthig wird.

Herstellung eines Fixativs. Um nach L. Chialiva und J. Dupont (D. R. P. Nr. 113 915) 1 *l* Fixativ zu bereiten, bringt man ungefähr 25 g reines Caseïn, welches von Fett befreit ist, in 200 bis 250 g Wasser, welches mit Borax gesättigt und auf eine Temperatur von ungefähr 40° erwärmt ist, und lässt die Mischung während einiger Tage stehen. Die Lösung vollzieht sich mehr oder minder schnell, je nach der Temperatur, welche der Raum hat, in dem man arbeitet; eine Normaltemperatur von ungefähr 20° hat sich als vortheilhaft erwiesen. Wenn die Auflösung vollendet ist, giesst man die Lösung allmählich unter Umrühren in 750 bis 800 cc absoluten acetonfreien Methylalkohol. Der Lösung kann zweckmässig etwas Aethylalkohol bez. Aether hinzugefügt werden. Die auf die angegebene Weise erhaltene Flüssigkeit hat alsdann ein milchiges Aussehen; nach etwa 20tägiger Ruhe klärt sich die Flüssigkeit und hinterlässt einen leichten Niederschlag. Man decantirt alsdann, worauf die Flüssigkeit zum Gebrauch fertig ist.

Verfahren zum Ueberziehen von Flächen mit Farbe, Lack und dergl., bei welchem die auf einer Flüssigkeit schwimmende Deckmittelschicht mittels Auflegens der zu bedeckenden Fläche abgenommen wird, nach J. Davis (D. R. P. Nr. 107 520), ist dadurch gekennzeichnet, dass die Deckmittelschicht unter stetiger Ergänzung durch Circulation der Tragflüssigkeit vorwärts schreitet.

Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 108 363 werden zwecks Erzeugung von gesprenkelten oder marmorirten Mustern von gleichem Charakter die Farben durch stetige Zuführung vermittels die Tragflüssigkeit berührender Dochte in Streifen durch mit ihren Mündungen hin- und herbewegte Trichter in grossen Tropfen und vermittels einer Zerstäubungsvorrichtung fein punktirt aufgetragen.

Das fernere D. R. P. Nr. 110 770 empfiehlt, dass zwecks Mischung der Farben auf der Oberfläche der Tragflüssigkeit die Farbtöpfe stetig ihre Stelle wechseln und der Tragflüssigkeit eine hin- und hergehende Bewegung ertheilt wird, welche nach der Stelle der Abnahme der Farbdecke hin allmählich in eine geradlinige Bewegung übergeht, und zwar durch Querwände in dem Behälter, die in der Bewegungsrichtung der Flüssigkeit zuerst abwechselnd an den Seitenwänden und dann in der Mitte angeordnete Durchlässe von zunehmender Breite besitzen und in ihrer Höhe abnehmen.

Zur ein- oder mehrfarbigen Marmorirung von Papier, Holz, Glas und dergl. mischt man nach C. F. Heyde (D. R. P. Nr. 111 545)

eine oder mehrere Farbstofflösungen mit solchen Flüssigkeiten, welche mit den Farbstofflösungen eine Emulsion erzeugen, diese Emulsion auf die zu verzierenden Gegenstände in beliebiger Weise aufbringt und trocknet. Mischt man z. B. eine Spirituslacklösung mit einem geeigneten Kohlenwasserstoff und setzt der Spirituslacklösung spritlöslichen rothen Safraninfarbstoff und dem Kohlenwasserstoff ein darin lösliches Citronengelb zu, so erhält man durch einfaches Ausgiessen dieser stark durchgeschüttelten Flüssigkeit ein roth und gelb marmorirtes Farbenmuster, wie man es bisher nur durch ein nach einander folgendes Auftragen der Farben, aber nicht mit gleich schöner Wirkung erzielen konnte. Die bei der Vermengung der anzuwendenden Flüssigkeiten eventuell mit Zusatzstoffen erzielten Mischungen stellen Emulsionen dar, welche unter Umständen nur so lange, wie die Arbeitsdauer währt, haltbar zu sein brauchen. Will man ein Farbenmuster mit mehr als zwei Farben herstellen, so kann man dies beliebig durch Zufügung weiterer (sich mit den anderen nur emulgirender) Flüssigkeiten, welche die angegebenen Eigenschaften haben, erreichen. Ein weiterer Vortheil der Erfindung liegt darin, dass schon durch die Art des Aufbringens der Farbflüssigkeit, Aufgiessen, Pinseln, Spritzen auf die zu marmorirenden Gegenstände oder Eintauchen der letzteren in die Flüssigkeit eine beliebige Wirkung hervorgerufen wird.

Zur Herstellung eines weissen, haltbaren Ueberzuges für Holz wird nach Ch. Härtl (D. R. P. Nr. 109 392) die in tadellos glattem Zustande befindliche Oberfläche des Holzes zuerst mit Ammoniak tüchtig eingerieben zu dem Zweck, ein nachträgliches Quellen des mit dem Ueberzug versehenen Holzes zu verhindern. Hierauf wird die mit Ammoniak trocken geriebene Fläche des Holzes mit Eiweiss behandelt. Auf die so behandelte Fläche wird eine Politur, bestehend aus weissem Schellack, Spiritus und einigen Tropfen Oel, aufgetragen und tüchtig eingerieben. Darauf folgt das Auftragen der Farbe. Zu diesem Zwecke nimmt man am besten Kremserweiss auf einen Wollballen, tröpfelt hierauf Politur und bedeckt, wie sonst beim Holzpoliren üblich, den Wollballen mit einem Leinentuch. Hiermit wird nun die Fläche des Holzes bearbeitet, wodurch nach einiger Zeit das Holz eine mattweisse glänzende Farbe annimmt. Auf den mit Kremserweiss durchsetzten Wollballen trägt man sodann Eiweiss und Ammoniak auf und bearbeitet die Fläche hiermit weiter, damit der Untergrund immer wieder zur Annahme der Politur geeignet gemacht wird. Man fährt nun mit dem abwechselnden Poliren mit Politur bez. Ammoniak und Eiweiss fort, wodurch nach ungefähr achtmaliger, wechselseitiger Behandlung das Resultat erzielt wird, dass die polirte Fläche einen weissen Glanz annimmt, welcher durch Bearbeiten mit einer Kopalpolitur festgehalten und erhöht wird.

Die Herstellung eines conservirenden Ueberzuges auf Holz geschieht nach G. D. Coleman (D. R. P. Nr. 110 055) dadurch, dass auf die Holzoberfläche gepulvertes Kupfer gebracht und in ihr eingebettet wird. Die mit einem Theil ihrer Oberfläche aus dem

Holz hervorragenden Kupfertheilchen werden durch das Seewasser oxydirt und bilden wieder giftige Kupfersalze. Das pulverisirte Kupfer kann in die Holzoberfläche mittels Werkzeuge eingetrieben werden, wobei es sich empfiehlt, vorher in die Oberfläche zahlreiche Einschnitte mittels geeigneter Werkzeuge zu machen, in welche das pulverisirte Kupfer eingelagert wird. Wollte man die Kupfertheilchen direct in die glatte, d. h. unvorbereitete Oberfläche des trockenen Holzes eintreiben, so würden sie beim Nasswerden des Holzes aus demselben wieder herausgedrängt werden. Durch die Einkerbungen wird der Zusammenhang der äusseren Fasern zerstört, so dass durch Anschwellen des Holzes in Folge der Nässe die in den Einkerbungen sitzenden Kupfertheilchen von der Faser festgehalten werden.

Verfahren zur Verwerthung der aus Leim, zuckerhaltigen Materialien und Glycerin bestehenden, abgenutzten Masse von Buchdruckerwalzen und ähnlichen Materialien von F. H. Jobbins (D. R. P. Nr. 111 914) ist dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Extraction von Glycerin und Zucker mit kaltem Wasser in der Lösung den Zucker durch Gährung zerstört und das Gährungsproduct vom Glycerin abdestillirt.

Herstellung eines Beizpulvers. Nach Kochen & Beeck (D. R. P. Nr. 110 785) wird das Verfahren gemäss Pat. 106 723 dahin abgeändert, dass der im Wasser aufgelöste und aufgekochte thierische Leim anstatt mit calcinirter Soda mit Alaun gemischt wird.

Die Säure- und Verseifungszahlen einiger Kopale bestimmten W. Lippert und H. Reissiger (Z. angew. 1900, 1047). — Die Werthbestimmung der Harze im Lichte der neueren Chemie bespricht K. Dietrich (das. S. 1079).

Den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Sauerstoffaufnahme der Oele prüfte W. Lippert (Z. angew. 1900, 133). Je reicher ein Firniss an Mangan ist, desto schneller findet das Trocknen im trockenen Raume statt und umgekehrt, je ärmer ein Firniss an Mangan ist, desto schneller erfolgt das Trocknen im feuchten Raume. Also die Wassermengen der Luft und die Manganmengen der Firnisse stehen in Bezug auf das Trocknen diametral zu einander.

Herstellung von Wichse. Nach K. Koppert (D. R. P. Nr. 114 401) erhält als Ersatz der bisher zur Wichsebereitung benutzten Rohstoffe, wie Glycerin, Gummilösung und Melasse, die Wichse einen Zusatz von eingedickter Sulfitzellstoffablauge.

Kautschuk u. dgl.

Gewinnung von Kautschuk und Guttapercha aus den diese Stoffe enthaltenden Pflanzen. Um nach J. G. Deiss (D. R. P. Nr. 109 457) aus abgestorbenen Bäumen den darin enthaltenen Kautschuk zu gewinnen, wird die etwa 5 Proc. Kautschuk enthaltende Rinde mit einer passenden Säure behandelt, welche Holz zersetzt, Kautschuk aber

nicht angreift. Am geeignetsten für diesen Zweck hat sich Schwefelsäure von 45 bis 50° B. erwiesen. Die zersetzte Masse wird mehrere Male gewaschen und alsdann durch eine Walzenpresse hindurchgeführt, während ein ununterbrochener Regen heissen Wassers auf die Walzencylinder niederfällt. Dadurch soll erreicht werden, dass die zersetzten leichteren Holztheile durch Wasser weggespült werden.

Zur Gewinnung von Guttapercha aus Theilen der Guttaperchapflanze werden diese nach F. Maurice (D. R. P. Nr. 109 802) mit Wasser unter Zusatz von Natriumcarbonat vermischt und in einem Quetschwerk zerkleinert. Die zerkleinerte Masse wird in einem Autoclaven 1 bis $1^1/_2$ Stunden erhitzt, filtrirt und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen. Dieser Rückstand wird alsdann der Einwirkung von Bacillen ausgesetzt, deren Culturen sich aus der Besamung jenes Bacillus ergeben, den man sich besonders im Herbst im Walde aus den Blättermassen, welche auf dem Boden in voller Zersetzung begriffen sind, verschaffen kann. Nach erfolgter Einwirkung der Bacillen wird die Masse gesiebt, gewaschen und getrocknet. Das getrocknete Pulver wird in einem Cylinder mit Doppelwandung gebracht und durch Dampf derart erhitzt, dass die Masse sich verflüssigt. Mittels eines in dem Cylinder angeordneten Kolbens wird die Guttapercha durch ein Sieb mit äusserst feinen Maschen hindurchgepresst, wobei durch das Sieb alle der Guttapercha noch anhaftenden Verunreinigungen zurückgehalten werden.

Herstellung nahtloser Gummiwaaren. Um nach Zieger & Wiegand (D. R. P. Nr. 110 273) das Blasigwerden bei solchen nahtlosen Gummiwaaren, welche durch Ueberziehen von Formen mit mehreren Schichten von Gummilösungen hergestellt werden, zu vermeiden, werden die Gummiwaaren nach jedem Tauchen in einem Luftstrom getrocknet, welcher vorher von Feuchtigkeit vollkommen oder wenigstens so weit befreit ist, dass bei der durch die Verdunstung des flüchtigen Lösungsmittels entstehenden Temperaturerniedrigung eine Thaubildung nicht mehr eintritt. Eine Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, dass die zum Trocknen der einzelnen Gummischichten verwendete Luft einer Temperatur ausgesetzt wird, welche niedriger ist als die auf den trocknenden Gummischichten entstehende, zu dem Zweck, durch die Abkühlung auf diese niedrigere Temperatur möglichst alle Feuchtigkeit zur Abscheidung zu bringen und zu verhindern, dass eine solche Abscheidung auf den trocknenden Gummiflächen stattfindet.

Herstellung vulcanisirter Gummiwaaren. Nach Zieger & Wiegand (D. R. P. Nr. 112 118) sollen durch das im Hauptpatent 110 273 beschriebene Verfahren die Uebelstände beseitigt werden, die dadurch entstehen, dass sich auf den getauchten Gummiwaaren in Folge der durch die Verdunstung des Gummilösungsmittels erzeugten Temperaturerniedrigung Wasserdampf niederschlägt. Die gleichen Uebelstände treten bei der Vulcanisation auf kaltem Wege, bei welcher eine Behandlung mit Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel

stattfindet, hervor. Um diese Uebelstände zu beseitigen, werden die Gummiwaaren nach dem Eintauchen in die Vulcanisirflüssigkeit in einem Luftstrom getrocknet, welcher vorher von Feuchtigkeit vollkommen oder wenigstens so weit befreit ist, dass bei der durch die Verdunstung der angewendeten Flüssigkeit entstehenden Temperaturerniedrigung eine Thaubildung nicht mehr eintritt. Zur Ausführung des Verfahrens wird der im Hauptpatent beschriebene Apparat benutzt.

Behandlung von Kautschuk, Guttapercha und anderen natürlichen elastischen Gummiarten. Nach Ch. Repin (D. R. P. Nr. 106 727) wird zur Herstellung von Kautschukersatzmitteln Kautschuk oder dgl. mit Tungöl (Holzöl), welches durch Erwärmen zum Erstarren gebracht ist, vermischt. Um elastischere Producte zu erhalten, kann das Tungöl vor dem Vermischen mit Kautschuk mit Blei- oder Mangansalzen erhitzt werden.

Maschine zur Herstellung von Kautschukschläuchen aus Kautschukstreifen. Nach B. G. Work (D. R. P. Nr. 106 360) wird ein Kautschukstreifen, dessen Breite etwas grösser als der Umfang des herzustellenden Schlauches ist, von einer Walze abgewickelt und auf einem endlosen Bande oder Riemen unter eine Druckwalze geführt. Darauf durchläuft der Streifen eine Faltvorrichtung und im gefalteten Zustande eine Schneideeinrichtung, bestehend aus Kreisscheren, welche einen schmalen Streifen von dem dadurch in Schlauchform übergeführten Kautschukstreifen abschneiden. Zur Festigung der Naht wird der durch einen Umwender geführte Schlauch durch besonders schräg gestellte Druckrollen geführt. Eine Bürste trägt ein Klebemittel auf die Schnittstelle des Schlauches auf.

Verarbeiten von Gummiabfällen. Nach R. Rickmann (D. R. P. Nr. 109 827) werden Gummiabfälle mit Leinöl so lange erwärmt, bis sie in Lösung gegangen sind. Hierauf wird das Gemisch mit Chlorschwefel oder Schwefel behandelt. An Stelle von Leinöl kann jedes mit Schwefel reagirende Oel verwendet werden.

Um Kautschuk, Guttapercha u. dgl. zu entvulcanisiren, werden diese Stoffe nach Theilgaard (D. R. P. Nr. 112 017) mit Lösungen von schwefligsauren Salzen behandelt.

Nach dessen ferneren Angaben (D. R. P. Nr. 112 500) wird vulcanisirter Kautschuk oder Guttapercha, etwa nach Zerkleinerung, mit Lösungen von cyanwasserstoffsauren Salzen in einem Behälter gemischt und das Gemisch gegebenenfalls erwärmt. Unter Bildung von rhodan- bez. cyansauren Verbindungen soll dem Kautschuk sämmtlicher Schwefel sowie Sauerstoff entzogen werden. Nach beendeter Entvulcanisirung wird der Kautschuk gewaschen und getrocknet.

Herstellung von künstlichem Gummi. Nach G. Verberckmoes (D. R. P. Nr. 113 638) wird natürliches Gummi mit einem Gummisurrogat unter Zusatz einer die Vereinigung beider Stoffe ermöglichenden Masse verbunden. Letztere Masse besteht aus Sodalauge, Oelsäure und einem durch Destillation von bei Ain in Frankreich vorkommen-

den bituminösen Mineralproducten gewonnenen Oel, dem sog. St. Champ-Oel. Zur Herstellung des Gummisurrogates werden conc. wässerige Lösungen von Gelatine mit Glycerin, Kalkphosphat, Tannin und Erdpech in heissem Zustande vermischt.

Verfahren zur Herstellung von hartgummiähnlichen Stoffen der The Kuma Company (D. R. P. Nr. 112 301). Pflanzenfasern aus den Rückständen der Stärke- und Zuckerfabrikation werden mit stark alkalischen Harzseifenlösungen, denen Catechu zugesetzt ist, behandelt. Durch diese Behandlung soll eine Verharzung der Cellulose eintreten. Die entstandenen harzartigen Producte werden mittels Bleiacetat, Alaun o. dgl. ausgefällt.

Herstellung eines Ersatzmaterials für Ebonit, Holz u. dgl. Nach A. Smith (D. R. P. Nr. 112 685) wird Acetparaldehyd bez. Acetaldehyd oder polymerisirtes Formaldehyd mit Methylalkohol gemischt und Carbolsäure, sowie mit Salzsäure- bez. Schwefligsäuregas gesättigtes Fuselöl bez. Methylalkohol dem Gemisch zugesetzt. Die so erhaltene Masse wird mit Paraffin behandelt. Das in der beschriebenen Weise erhaltene Product soll als Ersatzmaterial für Ebonit und Holz, sowie als Isolirmaterial Verwendung finden.

Ersatz für Kautschuk. Nach W. E. Sharps (D. R. P. Nr. 112 934) wird das in bekannter Weise durch Behandlung von Leinöl mit Schwefel erhaltene Product durch Erhitzen mit Wasser unter Druck verseift, hierauf das in Wasser gelöste Glycerin abgetrennt und die Masse ein zweites Mal mit Schwefel erhitzt.

Herstellung eines gummi- oder kautschukartigen Stoffes. Um nach J. Deborde (D. R. P. Nr. 107 376) ein Product zu erhalten, welches bezüglich der Elasticität dem Kautschuk sehr nahe kommt, werden der Schmelze aus Leim oder Gelatine und Glycerin Ichthyol oder Ichthyolverbindungen zugesetzt. Von den Ichthyolverbindungen findet besonders das Ammoniumsalz der Ichthyolsulfosäure Verwendung.

Plattiren von Leder oder Lederfabrikaten mit Gummi. Nach R. Schwarzwald (D. R. P. Nr. 107 808) wird das Leder, welches von Feuchtigkeit, Fett oder Oel möglichst befreit ist, mittels einer Gummilösung mit der Gummiplatte lose verbunden, worauf die so vereinigten Leder- und Gummiplatten einem heissen, trockenen Luftbade ausgesetzt werden. Auf diese Weise erfolgt die Vulcanisation des Gummis und damit gleichzeitig die allseitig feste und innige Flächenverbindung desselben mit dem Felde.

Nach dem Zusatzpat. Nr. 108 391 wird das Verfahren des Pat. 107 808 dahin abgeändert, dass das Gummi, mit welchem das Leder plattirt werden soll, zunächst auf Tricotstoff o. dgl. aufgebracht und durch Pressung fest mit diesem verbunden wird. Durch die Pressung wird gleichzeitig eine Musterung der Gummiplatte hervorgerufen. Bei der Pressung tritt das Gummi durch das Gewebe hindurch, es bildet auf dieser Seite eine glatte Fläche. Mit der glatten Fläche wird das Gummi

auf das Leder angelegt und gemäss Pat. 107 808 mit letzterem verbunden.

Oberflächlich gefärbte, transparente, als Glasersatz dienende Celluloidplatten. Nach Bäumcher & Cp. (D. R. P. Nr. 115 728) sollen die durch kurzes Eintauchen in ein aus der alkoholischen Lösung eines Anilinfarbstoffes, Schellack und Sandarak bestehendes Bad oberflächlich gefärbten Celluloidplatten an Stelle von gefärbten Glasplatten als Scheiben für Signallaternen benutzt werden.

Behandlung von Celluloidwalzen, um sie zur Aufnahme phonographischer Aufzeichnungen geeignet zu machen. Nach C. Löscher (D. R. P. Nr. 115 466) wird die Celluloidwalze wiederholt in Aether eingetaucht oder dessen Dämpfen ausgesetzt.

Herstellung dünner, aber sehr widerstandsfähiger Tafeln und Formstücke aus Celluloid. Nach B. Hecker (D. R. P. Nr. 111 195) werden Tafeln und Formstücke aus Celluloid dadurch hergestellt, dass ein Drahtgewebe mit einer dünnen Celluloidschicht überzogen wird. Die so hergestellten Gegenstände sind billiger und widerstandsfähiger als die aus reinem Celluloid.

Verfahren zur Erzeugung einer tula-ähnlichen Musterung auf einfarbigen Celluloidfolien. Nach Rheinische Gummi- und Celluloid-Fabrik (D. R. P. Nr. 106 864) wird zur Erzeugung einer tula-ähnlichen Musterung auf einfarbigen Celluloidfolien ein Muster mit Blatt- oder Streumetall in die Folie eingeprägt und die letztere nach Entfernung des überschüssigen Metalles, mit der geprägten Seite auf einer polirten Platte liegend, einer Pressung unter Hitze unterworfen, wodurch die gemusterte Seite eine glänzend glatte, ebene Oberfläche erhält.

Nach dem ferneren Pat. Nr. 109 738 werden zur Herstellung von ebenholzartigem Celluloid dem Celluloid grobkörnige schwarze oder schwarzgefärbte Fremdkörper, welche sich nicht mit dem Celluloid zu einer homogenen Masse vereinigen, beigemengt. Bei der Verarbeitung dieses Celluloids fallen die nicht gebundenen Zusatzstoffe aus der Oberfläche heraus und erzeugen eine rauhe Oberfläche. Bisher wurde diese rauhe Oberfläche dadurch hergestellt, dass man das schwarz gefärbte Celluloid der Wirkung des Sandstrahlgebläses aussetzte.

Nach dem ferneren Pat. Nr. 112 769 geschieht die Herstellung von Hohlkörpern aus zwei Celluloidblättern durch Einlegen in eine zweitheilige Form, Einpressen der Blätter in die beiden Formhälften durch Aufblasen und Vereinigen der beiden getrennt erhaltenen Hälften durch nachträgliches stumpfes Verkitten.

Pat. Nr. 112 770 betrifft die Herstellung geblasener Hohlkörper aus Celluloidröhren. Ein Celluloidrohr wird durch das Aufblaseverfahren zu einem Hohlkörper von derartigem Durchmesser ausgebildet, dass äusserste Punkte der Form leicht erreicht werden, während zu weite Stellen sowie die offenen Enden der Röhren den engeren Stellen der Blasform entsprechend derart geformt werden, dass

man die gegenüberliegenden Wandungen des Rohres platten- und flantschartig zusammenpresst.

Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Celluloid oder ähnlichen Massen. Nach Angabe der Celluloid-Werke Aschaffenburg (D. R. P. Nr. 108 955) wird der durch die früheren Herstellungsweisen von gepressten Gegenständen aus Celluloid bedingte Materialabfall durch das neue Verfahren beseitigt. Es besteht darin, dass das Celluloid in Stangenform durch die Füllöffnung einer Hohlform mittels eines Kolbens in letztere hineingetrieben wird.

Herstellung einer celluloidähnlichen Masse. Nach F. G. Kohl (D. R. P. Nr. 114 278) wird eine Masse, welche sich zur Herstellung der lichtempfindlichen Schicht für photographische Platten ganz besonders eignen soll, in der Weise erhalten, dass man Collodiumwolle in einem Ueberschuss von Eisessig löst, zu der Lösung Gelatine hinzufügt und die Lösung nach hinreichender Einwirkung des Eisessigs auf die Gelatine mit Alkohol vorsichtig vermischt. Die Lösung wird zur Trockne gebracht und die getrocknete Masse sorgfältig ausgewaschen.

Herstellung einer ebonitähnlichen Masse. Nach M. Kämpff (D. R. P. Nr. 109 499) wird Asbestfaser mit einer zerkleinerten Masse, die durch Zusammenschmelzen von Harzen, Asphalt u. s. w. mit mineralischen Bestandtheilen, wie Kaolin u. dgl. erhalten wird, unter Zusatz von Schwefel in trockenem Zustande innig gemischt und das Product vulcanisirt.

Herstellung von Platten und Gegenständen aus Tang. Nach A. Krefting (D. R. P. Nr. 106 965) werden zur Herstellung von plastischen Massen die löslichen tangsauren Salze entweder für sich oder in Mischung mit pflanzlichen oder mineralischen Stoffen in Formen gebracht und nach dem Trocknen mit Säuren oder Lösungen von Metallsalzen behandelt, um die Masse wasserunlöslich zu machen. Um die Gegenstände biegsam und elastisch zu machen, wird der Lösung der tangsauren Salze Glycerin oder Zucker zugesetzt. Die Masse kann auch mit trocknenden Oelen, Metallseifen oder harzartigen Stoffen gemischt werden. Die Trocknung der Masse geschieht auf endlosen Platten, welche entgegen der trocknenden Luft durch eine Kammer geführt werden, wobei die Lösung der tangsauren Salze an der einen Seite der Kammer auf die Platten gebracht wird, während die getrockneten Platten auf der anderen Seite aufgerollt werden.

Verfahren zur Herstellung einer widerstandsfähigen Masse aus trocknenden Oelen. Um nach Oxylin-Werke (D. R. P. Nr. 111 291) die nach Pat. 92 086 hergestellte Masse in faserfreiem Zustande zu gewinnen, wird die durch mehrfaches Eintauchen des Faserstoffes in ein trocknendes Oel, Abschleudern des überschüssigen Oeles und Oxydiren des auf dem Faserstoff zurückgebliebenen Oeles erhaltene Masse mit Lösungsmitteln behandelt und auf mechanischem Wege das Oel von der Faser getrennt, worauf man das Lösungsmittel verdunsten lässt. Das Verfahren des Pat. 92 086 ist ferner dahin ab-

geändert, dass man jedesmal beim wiederholten Abschleudern des überschüssigen Oeles in der Centrifuge letzterer eine grössere Umdrehungsgeschwindigkeit gibt, um mit Rücksicht auf die inzwischen durch das vorher aufgebrachte Oel bewirkte Verdickung der Faser eine dünnere und somit leichter oxydirbare Oelschicht auf dieser zu erzielen.

Herstellung plastischer Massen. Um nach F. G. Kleinsteuber (D. R. P. Nr. 114 029) die aus Harzlösungen sich ausscheidenden schleimigen Absonderungen, welche die Eigenschaften der plastischen Masse günstig beeinflussen, ebenfalls in Lösung zu bringen, wird die Harzlösung mit einer Lösung von Holzöl gemischt. Nach 24 bis 48-stündigem Stehen wird die Lösung zur Trockne gebracht.

Herstellung von durchsichtigen Massen aus Caseïn. Nach A. Spitteler (D. R. P. Nr. 115 681) wird Caseïnlösung oder ungelöstes Caseïn in Gegenwart von Wasser mit einem derartigen Ueberschuss von Aetzalkali versetzt, dass eine Abscheidung der undurchsichtigen Theilchen eintritt, das Caseïn dagegen in klarer Lösung erhalten wird, aus welcher nach erfolgter Entfernung der undurchsichtigen Theilchen das Caseïn abgeschieden und in beliebiger Weise weiter verarbeitet wird.

Herstellung plastischer Massen aus Keratin enthaltenden Substanzen. Nach B. Moritz (D. R. P. Nr. 109 737) werden keratinhaltige Stoffe in alkalischen oder schwefelalkalischen Laugen unter Zusatz von Füllkörpern, wie Caseïn, Farbstoffen u. dgl. gelöst. Das Keratin wird aus der Lösung durch Zusatz von Mineralsäure und Gerbsäure ausgefällt und die erhaltene Masse in Formen gepresst und getrocknet.

Ersatz für Leder, Gummi u. dgl. Nach E. Kingscote (D. R. P. Nr. 113 566) wird stark verfilzte Wollfaser, z. B. in Form von dicht verfilzten Platten, einer Gerbung mit Eichenrinde, Chromsalzen oder anderen Gerbmitteln unterworfen und dann wasserdicht gemacht, z. B. durch nitrirtes Ricinusöl oder Leinöl, oder durch eine Lösung von Nitrocellulose, z. B. Collodium, allein oder vermischt mit einer Lösung von nitrirtem Oel in Aceton. Eine derartige Mischung kommt im Handel unter der Bezeichnung „Veloril“ vor.

Herstellung von künstlichem Leder, Kautschukersatz u. dgl. von J. Hertkorn (D. R. P. Nr. 109 583). Nach Pat. 100 917 u. 101 838 werden die trocknenden Oele für sich oder mit Fettsäuren in Mischung mit der Linoleumfüllmasse, Holz-, Korkmehl und Ocker, einem warmen oder kalten Luft- oder anderen Gasstrom ausgesetzt. Bei vorliegendem Verfahren werden an Stelle des Holz- oder Korkmehles sämmtliche Thier-, Pflanzen- und Mineralfaserstoffe, je nach Art des herzustellenden Artikels, verwendet. Das vorliegende Verfahren eignet sich zur Herstellung von Leder- und Kautschukzusatzstoffen, von Wandtapeten, ambroïn- und oxylinartigen Stoffen, welche für Dichtungs- und Isolirzwecke dienen sollen, u. dgl. Da diese Gegenstände weit grössere Elasticität und Zähigkeit als das gewöhnliche Lino-

leum zeigen müssen, so ist zu ihrer Herstellung im Vergleich zu den Faserstoffen ein[1] bedeutend grösserer Gehalt von Lynoxyn und harzartigen Stoffen erforderlich. Nach Pat. 100 917 lassen sich die lynoxynreichen und faserstoffarmen Artikel nicht herstellen, indem bei nur einmaliger Imprägnirung der Faserstoffe mit Oel die Oelmenge, welche angewendet werden kann, begrenzt ist, wenn gleichartige und vollkommene Oxydation des Oeles in begrenzter Zeit verlangt wird. Bei vermehrter Oelzugabe nimmt die Schnelligkeit der Oxydation des auf und in der Fasermasse enthaltenen Oeles rasch ab und erreicht den niedrigsten Punkt, wenn die Faserstoffe nicht nur von dem Oel durchdrungen werden, sondern in diesem schwimmen. Die Schnelligkeit der Oxydation des trocknenden Oeles ist somit von der angewendeten Oelmenge, sowie von der Menge der Faserstoffe, deren Oberfläche, Beschaffenheit und Art abhängig. Je feiner und poröser das Korn oder die Faser ist, desto grösser ist die dem Oel gebotene Ober- oder Vertheilungsfläche. Je grösser aber die Oberfläche ist, auf welcher eine bestimmte Menge Oel vertheilt wird, um so rascher geht die Oxydation vor sich und desto mehr Oel lässt sich unter normalen Umständen auf einmal auf der Fasermasse verdicken. Um von diesen Bedingungen unabhängig zu sein und jeden Faserstoff, auch nicht poröse und leichte, wie Glimmer, Asbest u. dgl., für bestimmte Zwecke mit Lynoxyn und Harzen stark anreichern zu können, wird die vorgeschriebene Menge des trocknenden Oeles oder der Fettsäuren nicht auf einmal, sondern in Portionen von $^1/_3$ bis $^1/_5$ Antheilen auf die Füll- bez. Fasermasse gegeben. Die Endoxydirung dieser Oelmenge wird, wie im Pat. 100 917 angegeben, ausgeführt und dieses so oft wiederholt, bis das vorgeschriebene Oelquantum auf dem Faserstoff vollkommen in Lynoxyn übergeführt ist. Dasselbe wird erreicht, wenn statt der portionsweisen Zugabe der Oelzufluss zur Fasermasse nach Maassgabe der Oxydation des Oeles continuirlich erfolgt. Der ununterbrochene Oelzufluss zur Fasermasse wird derart geregelt, dass die Menge des neu hinzukommenden Oeles der in einem gewissen Zeitraum gebildeten Lynoxynmenge entspricht. Durch Probeziehen und Erkaltenlassen der Probe kann auf mechanischem Wege festgestellt werden, ob der Oelzufluss vergrössert oder verringert werden muss. Dies muss für jeden einzelnen Faserstoff besonders ausprobirt werden.

Kautschuk-Surrogate in Amerika bespricht O. Nagel (Oesterr. Chemzg. 1900, 9). Die einzige Art, aus Oelen Kautschuksurrogate herzustellen, ist bis jetzt die Vulcanisation mit Chlorschwefel. Von allen Oelen gibt Maisöl hierbei das schlechteste Product und verschlechert auch bei geringer Zumischung zu anderen Oelen das Erzeugniss ganz bedeutend. Als Kautschuk-Ersatzstoffe kommen in Amerika in den Handel: 1. Reclaimed Rubber oder entvulcanisirter Kautschuk. Alte Gummiproducte, Abfälle u. dgl. werden mit Schwefelsäure längere Zeit erwärmt, mit Wasser gewaschen und dann mit directem Dampfe erhitzt. Das erhaltene Product ist für Schuhsohlen u. dgl. als Kautschukersatz gut verwendbar. 2. Rubber-compound. Kautschuk-

abfälle werden mit Leinöl oder Firniss angeknetet und in Plattenform gebracht. 3. Rubber-substitutes. Das sind Factis, Vulcanisationsproducte von Mohnöl unter Zumischung von etwas Ricinusöl. Maisöl gibt ein minderwerthiges Product. Diese „substitutes" haben nur eine geringe Verwendung, denn sie sind in der Regel etwas sauer und nicht constant im specifischen Gewichte. Das beste und leichteste Product wird aus Frankreich importirt. Ganz untergeordnete Kautschuksurrogate werden aus den Glukoserückständen hergestellt. — Als Zusatzmaterial werden vielfach billige afrikanische und indische Kautschuksorten verwendet. Am beliebtesten unter diesen ist der Gambia Rubber.

Die Herstellung von Kautschukersatzstoffen aus Oelen bespricht J. B. Höhn (Chem. Rev. 1900, 113). Die Eigenschaften, welche man von dem weissen Factice verlangt, sind vollkommen reine weisse Farbe, flaumiges, trockenes und elastisches Gefüge, Abwesenheit aller chemisch wirkenden Substanzen und möglichst geringer Gehalt an Schwefel bez. Chlorschwefelverbindungen. Sie werden fast ausnahmslos aus Rüböl hergestellt und zwar mittels Chlorschwefel, am besten aus dem Kohlsaatöl. Von den verschiedenen Marken des letzteren ist die geeignetste die entharzte und entsäuerte (huile blanche der Franzosen). Dasselbe kann zur Herstellung von Factice ohne weitere Vorbereitung benutzt werden, wogegen nicht gereinigte besser einige Tage zur Vertreibung des Wassers und Absonderung von Schleim und dergl. erhitzt und wieder erkalten gelassen wird. Auch bei der Fabrikation von weissem Factice in grösserem Maassstabe ist es vorteilhaft, nicht eine gar zu grosse Menge Oel zu einer Operation zu nehmen, damit die durch die Reaction gebildete feste Masse rasch möglichst klein vertheilt werden kann, in Folge dessen die sich entwickelnden sauren Gase völlig ausstösst und nicht durch die auftretende Wärme nachdunkelt. Man geht am besten nicht über 30 k Oel hinaus. Dasselbe wird in ein nicht tiefes Gefäss aus emaillirtem Eisen gebracht und ihm 17 Proc. Chlorschwefel unter mässigem, aber beständigem Umrühren zugesetzt. Der Chlorschwefel darf keine Anzeichen von Zersetzung, wie etwa ausgeschiedene Schwefeltheile aufweisen. Ist die nöthige Menge Chlorschwefel zugegeben, so wird das Umrühren ruhig fortgesetzt und man muss besonders darauf bedacht sein, dass am Boden des Gefässes, wohin sich zu senken der Chlorschwefel Neigung hat, keine Tropfen oder grössere Mengen desselben unzertheilt liegen bleiben, weil sie auf die ihnen zunächst befindlichen Theile des Oeles so heftig einwirken, dass die hier entstandene feste Masse dunkel bis schwarz, bez. vollständig zerstört wird. Zunächst merkt man keinerlei Reaction; allmählich aber beginnt das Oel dunkler und undurchsichtig zu werden und jenes ist das beste, das dabei einen Stich ins Grüne aufweist. Gleichzeitig erwärmt sich das Gemisch und die Reaction verläuft jetzt schneller; die Masse stösst Dämpfe von Salzsäure, schwefliger Säure und Wasserdämpfe aus und nach etwa 10 bis 15 Minuten vom Eingiessen des Chlorschwefels an gerechnet (je

länger es dauert, desto besser) wird das Oel dicklich und ist von da an im Verlauf von kaum einer Minute ganz erstarrt. Die entstandene Masse bleibt nun noch einige Minuten, welche Zeitdauer nach den Erfahrungen des Betreffenden als am besten befunden ist, da sich nicht jedes Oel gleich verhält und auch sonstige nicht näher bekannte Umstände mitspielen, beisammen und wird dann rasch zerkleinert. Die Stücke kommen unmittelbar darauf auf ein Walzenpaar, und wird das Zerkleinern bei immer enger gestellten Walzen so lange fortgesetzt, bis keine unzerquetschten Stückchen mehr aufzufinden sind, was nach etwa 3- bis 4maligem Behandeln der Fall ist. Der immer noch warme Factice wird dann, auf Hürden in dünnen Lagen ausgebreitet, in einem luftigen Raume verwahrt und dann erst verwendet, wenn er jeden sauren Geruch verloren hat, am besten erst nach mehrwöchentlichem Lüften. Auch vor dem Verschicken bez. Verpacken sollte er unter dieser Zeit bewahrt werden. Der vorher angegebene Procentsatz an Chlorschwefel ist der niedrigste, also der günstigste, mit dem bestes Rüböl hinreichend fest wird. Mit weniger, und selbst wenn das Minus nur $^1/_2$ Proc. beträgt, bleibt die erhaltene Masse klebrig, ebenso wenn der Chlorschwefel nicht vollkommen rein war. Hat man gerade ein weniger geeignetes Oel und ist der Chlorschwefel, vielleicht dadurch, dass er nicht luftdicht verschlossen war, deshalb Feuchtigkeit o. dgl. angezogen, nicht ganz rein, so muss mehr zugegeben werden; das wieviel muss vorher mit einer kleineren Menge von etwa 1 k Oel ausprobirt werden, da späteres Zufügen bei schon erstarrtem Factice, also wenn sich der Mangel gezeigt hat, nicht mehr thunlich ist. Höher als 18 Proc. sollte man jedoch in keinem Falle gehen, sondern lieber anderes Oel verwenden. Aus diesem kleinen Spielraum in der Dosirung des Chlorschwefels ersieht man, dass beim Abwiegen des letzteren die grösste Genauigkeit herrschen muss. Was die erforderlichen Arbeitskräfte anlangt, so kann ein Arbeiter täglich 250 bis 300 k weissen Factice liefern. — Braune Factice gibt es eine Reihe der verschiedensten Sorten. Sie werden alle durch Erhitzen der betr. Oele mit Schwefel, letzterer in Form von Schwefelblumen hergestellt. Die feinste und beste Sorte dieser Surrogate sind die sog. schwimmenden, also Factice vom spec. Gewichte unter 1, und unter ihnen sind die gewöhnlich mit „Para français“ bezeichneten deshalb an erster Stelle, weil sie bei wirklich trockener Consistenz den geringsten Schwefelgehalt aufweisen. Von einfacherer Zusammensetzung sind die gewöhnlichen braunen Factice. Als ein vorzügliches Oel für diese ist ebenfalls das Rüböl zu bezeichnen und zwar das aus den eigentlichen Repsarten gewonnene, nicht mit Schwefelsäure oder sonstwie gereinigte rohe Rüböl. Auch hier handelt es sich vor allen Dingen darum, ein möglichst wenig Schwefel führendes Product herzustellen, das trocken, elastisch und von hellbrauner Farbe ist. Zu diesem Zwecke werden die Oele vorher der Oxydation unterworfen. Dieselbe geschieht durch das sog. Abblasen derselben, also durch Oxydation mit Luft bei einer Temperatur von 130 bis 140°. Andere Oxydationsmittel, die Zersetzungsproducte im Oele hinter-

lassen könnten, sind durchaus ungeeignet. Die Oxydation mittels Luft geschieht am besten in doppelwandigen Gefässen mittels Dampf, kann aber auch auf freiem Feuer vorgenommen werden, wobei grössere Vorsicht besonders bei der erschwerten Regelung der Temperatur aufgewendet werden muss. Die Grösse der Gefässe, die aus Eisen, am besten aus emaillirtem Eisen bestehen können, wird vortheilhaft so bemessen, dass sie den Inhalt eines Barrels aufnehmen können. Nachdem das Oel etwa 24 Stunden ohne Luftzufuhr erhitzt ist (um das Wasser zu vertreiben), leitet man mittels eines bis auf den Grund gehenden Rohres von einem Gebläse oder Gasometer her unter fortwährendem Erhitzen einen gleichmässigen Luftstrom ein. Das Oel verändert sich hierbei in hinreichend bekannter Weise und genügt für Rüböl eine solche Behandlung von 5 bis 6 Tagen, nach welcher Zeit es sich mit 20 Proc. Schwefel zu schönem, brauchbarem Factice verarbeiten lässt. Die Verbindung zwischen Oel und Schwefel erfolgt bei etwa 160°. Die Operation wird in einem Kessel von mindestens dem halben Inhalt wie der obige vorgenommen, am besten über freiem Feuer, doch kann sie ebenso wie das Abblasen im Doppelkessel erfolgen. Man bringt Oel und Schwefelblumen zusammen in den Kessel und erhitzt unter tüchtigem Umrühren. Der Schwefel setzt sich sofort zu Boden, schmilzt dort und bleibt ohne Bewegung unwirksam liegen. Aber die Vereinigung zwischen Oel und Schwefel geht trotzdem noch unregelmässig vor sich. Man theilt deshalb den Process in zwei Phasen. Zunächst wird mindestens eine Stunde lang auf etwa 160° unter kräftigem und häufigem Umrühren erhitzt, bis man sich durch mit entsprechend langgestieltem kleinen Löffel genommene Proben vom Boden von dem Verschwinden des Schwefels überzeugt hat. Würde man nun die Fabrikation unterbrechen oder ganz aufhören, so würde sich fast sämmtlicher Schwefel wieder ausscheiden, weil er nur sehr langsam von den Oelen gebunden wird. Man stellt nun das Umrühren ein bis nahe an das Ende der Reaction und erhitzt weiter ebenfalls noch einmal 1 bis 2 Stunden, diese Zeit ist nicht bei allen Repsölen gleich, in welcher zweiten Phase das Umrühren deshalb unterbleiben muss, weil dadurch das Schäumen bez. Aufsteigen des Factice zu früh herbeigeführt würde. Dieses Aufsteigen des Kesselinhaltes muss gut vor sich gehen können, weshalb das Gefäss mindestens doppelt so hoch als weit sein sollte. Wenn es beginnt, ist immer der Kessel rasch vom Feuer hinweg zu nehmen, bez. der Dampf muss rasch abgesperrt werden, weil sonst der Inhalt leicht überläuft. Man giesst nun die schäumende Masse nach und nach in ein bereit gehaltenes zweites Gefäss, wartet, bis der zurückbleibende Inhalt wieder am Rand oben angelangt ist, und entleert so das Kochgefäss. Das Steigen dauert auch in dem zweiten Gefäss noch eine Weile fort und lässt erst mit zunehmender Erkaltung nach. Nach etwa einer weiteren Stunde ist der Factice fest geworden, wird zerstückelt, und nach dem völligen Erkalten, da er sich warm weniger gut mahlt, ebenso wie der weisse Factice weiter behandelt. — Zu diesem Producte kann man auch Ricinusöl verwenden. Das Ricinusöl,

zwar an und für sich schon dickflüssig, erfordert gleichwohl längere Oxydation wie das Rüböl, welche in gleicher Weise wie bei diesem ausgeführt wird, worauf es sich ebenso mit 20 Proc. Schwefel zu einem braunen Factice verarbeiten lässt, der aber demjenigen aus Rüböl nachsteht. Seine eigentliche Rolle spielt das Ricinusöl bei der Herstellung der sog. schwimmenden Factice. Von den verschiedenen im Handel befindlichen Ricinusölsorten sind, entgegen dem Rüböl, für die Facticefabrikation nicht die feineren, sondern die von Nachpressungen stammenden Oele die geeignetsten. Sie werden, um mit möglichst wenig Schwefel auszukommen, mindestens durch 14 Tage hindurch abgeblasen, wodurch sie noch bedeutend dickflüssiger werden, als sie ohnedies schon sind. Die Gefässe, in denen dies geschieht, und diejenigen, die zum Kochen des Factice benutzt werden, sind die gleichen wie vorhin. Bei den schwimmenden Facticen handelt es sich darum, ein Surrogat herzustellen, welches so wenig Schwefel enthält, dass sein spec. Gewicht unter 1 liegt. Auch mit lange oxydirtem Ricinusöl allein lässt sich dies jedoch nicht erreichen und es werden deshalb Mineralfette oder Mineralöle in entsprechender Menge beigemischt, die möglichst gross bemessen wird, aber doch wieder den Factice nicht fett und schmierig macht. Am besten eignet sich für diesen Zweck eine Mischung von hellem Mineralöl mit Paraffin im Verhältniss von 5 : 1. Das Vermischen mit dem Ricinusöl und dem Schwefel muss noch erfolgen, so lange ersteres nicht fest geworden ist, und kann entweder geschehen, indem man alles zusammen abwiegt und gleichzeitig mit einander erhitzt, oder indem man das Paraffin, an dessen Stelle jederzeit Ceresin treten kann, in dem Mineralöl löst, ebenso stark erwärmt wie Ricinusöl und Schwefel zusammen und vor Eintritt der Endreaction diesem beimischt. An Stelle von Paraffin (oder Ceresin) in Verbindung mit Mineralöl kann man auch wasserfreie Vaseline benutzen und beträgt die Menge der letzteren oder des ersteren Gemisches zur Herstellung eines sehr guten, hellen und leichten Factice $^1/_3$ vom Gewichte des Ricinusöls. Der so gewonnene Factice lässt sich zu allen Kautschukartikeln, selbst zu den besten, ohne jede nachtheilige Einwirkung auf irgend eine Eigenschaft des Gummi verwenden. Soll er besonders zäh und darf seine Farbe dunkel oder schwarz sein, wie es zu manchen Verwendungsarten sogar erwünscht, so ersetzt man die Hälfte des Mineralfettes durch ein Gemisch von 4 Th. Asphalt mit 1 Th. Harzöl oder Theeröl, unter Beibehaltung aller übrigen Verhältnisse und Operationen.

Die Natur des Kautschuks untersuchte C. O. Weber (Ber. deutsch. 1900, 779). Versuche ergaben, dass alle Kautschuksorten wesentlich aus einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ bestehen, ferner aber, dass der sehr wechselnde Sauerstoffgehalt dieser Kautschuksorten das Verhältniss C : H ungestört lässt. Dies ist aber nur möglich, wenn die sauerstoffhaltigen Körper lediglich Additionsproducte von $C_{10}H_{16}$ und Sauerstoff sind. Dass in der That der Kautschuk grosse Neigung hat Sauerstoff zu addiren, geht einerseits aus der

Zusammensetzung des Spiller'schen Kautschukharzes, andererseits aus der Thatsache hervor, dass ein in warmer Luft getrocknetes „Kautschukfell“ einen Sauerstoffgehalt von 5,9 Proc., ein Theil desselben Fells, im Vacuum getrocknet, einen Sauerstoffgehalt von 1,7 Proc. aufwies. Es darf als erwiesen gelten, dass die Hauptmenge des Kautschuks aus einem Kohlenwasserstoff, n-$C_{10}H_{16}$, besteht, der in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich ist, dass daneben, wenigstens in Pará, sich eine geringe Menge eines in den genannten Lösungsmitteln unlöslichen Körpers von erheblich höherem Wasserstoffgehalt und hohem Sauerstoffgehalt findet, sowie dass als weitere Verunreinigungen Sauerstoffadditionsproducte des Polyprens stets vorhanden sind, die diesem gegenüber keine Löslichkeitsunterschiede aufweisen. — Die im Kautschuk enthaltenen Sauerstoffadditionsproducte scheinen auf das chemische Verhalten desselben einen nicht messbaren Einfluss auszuüben. Es gilt das eben so sehr von der als chemische Reaction schlecht definirten Vulcanisation, als auch von den weiter unten zu besprechenden Polyprenverbindungen. Es scheint dies ebenfalls auf ein sehr bedeutendes Moleculargewicht des Kautschuks hinzuweisen. Hierüber ist allerdings gegenwärtig sehr wenig bekannt.

Togo-Kautschuk stammt nach K. Schumann (Notizbl. botan. 1900, 78) wahrscheinlich von einer Landolphia-Art. Die Eingeborenen schneiden zur Gewinnung des Kautschuks etwa 5 cm lange und 2 cm breite Rindenstreifen an dem Stamme in Abständen von 40 cm ab, indem sie darauf achten, dass die Cambiumzone unverletzt bleibt. Um eine schnelle Coagulation des heraustretenden Milchsaftes zu erzielen, wird derselbe mit Citronensaft oder in Ermangelung desselben mit Salzwasser bespritzt.

Gereinigte Balata und Guttapercha. G. Arends (Vortr. a. d. Naturf.) versuchte an Stelle der Guttapercha die Balata und an Stelle des zur Reinigung der ersteren angewendeten Chloroforms den Tetrachlorkohlenstoff zu setzen. Arends fand ein Verfahren zur Reinigung von Balata, welches darin besteht, dass die rohe Balata des Handels geschnitten, mit angesäuertem Wasser gekocht, ausgewaschen und getrocknet wird. Darauf löst man sie in einem Gemisch von gleichen Theilen Tetrachlorkohlenstoff und Petroleumäther, lässt die Lösung klar absetzen, giesst die klare Flüssigkeit in einen Destillationsapparat, welcher etwas Wasser enthält und destillirt das Lösungsmittel ab. Die zurückbleibende Balata wird dann durch längeres Kochen von den letzten Spuren des Lösungsmittels befreit, gut malaxirt und ausgerollt. In derselben Weise lässt sich Guttapercha reinigen, doch finden sich auch Guttaperchasorten im Handel, bei denen eine Bleichung des Destillationsrückstandes durch Zusatz von Chlorlauge noch nothwendig erscheint.

Untersuchung von Kautschukwaaren bespricht O. Cheneau (Z. Nahrung. 1900, 312).

Zur Herstellung der plastischen Masse, welche zur Aufnahme von mittels der Schreibmaschine erzeugten Letterneindrücken

dienen soll, wird nach A. Kraus (D. R. P. Nr. 108 839) Modellirthon mit Bleiweiss und einer geringen Menge Gyps gemischt. Zur Verzögerung der Erhärtung des Gypses wird der Masse ein Zusatz von Eibischwurzelpulver gegeben. In bestimmten Fällen wird der Masse auch noch Kalk, Scharmottepulver, Kokspulver u. dgl. zugefügt.

Herstellung von farbigen Flächen-Einleg-Ornamenten, Intarsien u. dgl. Nach A. Dunsky (D. R. P. Nr. 108 001) besteht dieses Verfahren darin, dass die einzulegende Intarsie, Webstoff, Metall u. s. w., mit einer durchsichtigen Deckschicht, welche genau den Umrissen der Intarsie folgt, so in das Werkstück eingelegt wird, dass keine Erhöhung und keine Vertiefung in der Oberfläche entsteht. Alsdann kann die Fläche des Werkstückes zugleich mit der der Deckschicht polirt werden.

Herstellung von Siegellack. Nach C. Prusse (D. R. P. Nr. 114 530) wird zur Herstellung eines in Alkohol bez. alkoholhaltigen Flüssigkeit völlig unlöslichen Siegellackes das Harz durch harzsaure bez. abietinsaure Salze der Erd- und Schwermetalle ersetzt, wobei in Alkohol unlösliche Kohlenwasserstoffe des Erdöls, fettsaure Salze und auch Füll- und Zusatzstoffe zur Mitanwendung gelangen können.

Verfahren zum Dichten unverletzter Luftreifen von W. Bartsch (D. R. P. Nr. 110 096) ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung von Schellack, Spiritus und Terpentin durch das Luftloch in den Reifen eingiesst und Luft nachpresst, durch welche nicht nur eine vollständig gleichmässige Vertheilung der Masse im Reifen, sondern auch ein Eintreiben derselben in die Innenfläche des Reifenmaterials stattfindet.

Verfahren zum selbstthätigen Ausbessern von Verletzungen des Luftreifens an Fahrrädern u. dgl. von W. H. Humphreys (D. R. P. Nr. 109 260) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die innere Oberfläche des Luftreifens mit einer Schicht von Kautschukflocken auskleidet.

Erhöhung des Schmelzpunktes von Harzen nach H. Gentzsch (D. R. P. Nr. 109 584). Im Hauptpat. Nr. 76 773 ist ein Verfahren zur Eindickung von trocknenden oder nicht trocknenden Oelen durch Eintropfen von Wasser in die auf ungefähr 200° erhitzten Oele behandelt. Das zur Verwendung kommende Wasser enthält die gewöhnlich in diesem enthaltenen Salze, kohlensauren Kalk, kohlensaure Magnesia, Magnesiumhydroxyd, schwefelsauren Kalk, Eisenoxyd u. dgl., in der normalen Menge oder im Ueberschuss. Es hat sich herausgestellt, dass dasselbe Verfahren auch dazu dienen kann, die Harze zu „verdicken“, d. h. durch Bildung von harzsauren Salzen die Eigenschaften der Harze derart zu verändern, dass sie nicht mehr bei der ihnen zukommenden Temperatur schmelzen, sondern dazu eine weit höhere Temperatur bedürfen.

Das fernere D. R. P. Nr. 111 088 behandelt ein Verfahren zur Erhöhung des Schmelzpunktes bez. Verhinderung des Dünnflüssigwerdens

von Wachsen oder Theeren (Asphalt), dadurch gekennzeichnet, dass die die Schmelzpunkterhöhung bewirkenden Salze, wie kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia, Magnesiumhydroxyd, schwefelsaurer Kalk oder Eisenoxyd in Wasser gelöst, bez. in demselben suspendirt tropfenweise unter stetem Umrühren in das stets auf mehr als 100° erhitzte Material eingeführt werden, bis letzteres die gewünschte Zähflüssigkeit erreicht, wobei der Zusatz an Salzen selbst auf die Mengen, welche in dem in der Natur vorkommenden Wasser gelöst sind, beschränkt werden kann.

Asphaltmasse. Nach Vereinigte Elektricitäts-Actiengesellschaft war es für viele Zwecke, besonders aber zur Herstellung von Lacken, ein Bedürfniss, die hierzu verwendeten natürlichen Asphalte durch entsprechende Vorbehandlung so zu verändern, dass der Erweichungs- bez. Schmelzpunkt wesentlich erhöht wird, ohne dass der Asphalt dabei seine tiefschwarze Farbe, seinen eigenthümlichen Glanz und seine Löslichkeit in verschiedenen flüchtigen organischen Lösungsmitteln verliert. Durch eine derartige Vorbehandlung wird der Asphalt zur Herstellung von schützenden Ueberzügen als Ausfüllungsmittel, als Isolationsmittel oder als Kittmittel vorzüglich geeignet, da er bei derartigen Verwendungszwecken oft weit über 100° liegende Temperaturen, ohne zu erweichen, widerstehen muss. Dies wurde bisher durch Zusätze verschiedener Harze, wie Bernstein, Kopal u. dgl., zu erreichen versucht, in der That wurde aber dadurch kein befriedigendes Resultat erzielt. Durch das vorliegende Verfahren ist man leicht im Stande, den Schmelzpunkt des Asphalts ohne fremde Zusätze bis auf 180° und darüber zu erhöhen. Das Verfahren besteht darin, dass man den Asphalt unter Luftabschluss erhitzt bez. ihn der trockenen Destillation bis zu einem Grade unterwirft, bei welchem zwar eine genügende Veränderung, aber noch nicht Koksbildung eingetreten ist. Die rechtzeitige Unterbrechung der eingeleiteten trockenen Destillation ist sonach das wesentliche Moment des Verfahrens, da der Retortenrückstand nur bei rechtzeitig unterbrochener Destillation noch homogen ist, d. h. keinen Koks aufweist und in Lösungsmitteln, z. B. Benzin u. dgl., löslich ist. Bei gewöhnlichen Sorten von Trinidad-Asphalt kann beispielsweise bei der Destillation durch Abtreiben von 10 Proc. flüchtiger Stoffe eine Masse von 180° Schmelzpunkt erhalten werden, welche durch andauerndes Erhitzen mit Benzin am Rückflusskühler vollständig in Lösung geht.

Gerberei, Leim.

Vorrichtung zum Enthaaren von Häuten und Fellen nach A. Müller (D. R. P. Nr. 112 219) und G. Saaler (D. R. P. Nr. 110443).

Zur Herstellung eines Enthaarungsmittels nach G. Hüttemann (D. R. P. Nr. 107 224) wird ein haltbares, die Haut nicht angreifendes Enthaarungsmittel dadurch gewonnen, dass man ge-

brannten Kalk mit einer Zuckerlösung ablöscht und in die entstandene Zuckerkalklösung Schwefelwasserstoff einleitet. Man kann jedoch auch so verfahren, dass man zuerst eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Zuckerlösung herstellt und das Ganze dann mit Kalk verrührt. Es wird so eine hellgraue Masse erhalten, die mit so viel Talk gemischt wird, dass sie etwa 5 Proc. der Grundsubstanz enthält. Zum Gebrauche wird diese Mischung mit Wasser zu einem Brei angerührt und auf die zu behandelnde behaarte Hautstelle aufgetragen. Nach Verlauf von etwa 10 Minuten wird das Mittel von der Haut abgewaschen, welche nun haarfrei geworden ist.

Apparat zum Auslaugen von Gerbrinde und ähnlichen Materialien, bei welchem die Extractionsflüssigkeit ununterbrochen durch die in einer rotirenden Trommel enthaltene Masse des Gerbmaterials hindurchsickert und dasselbe dann durch einen oder mehrere am Trommelumfange angeordnete Seiher verlässt, während die Rinde selbst durch die Seiher in Bewegung erhalten wird, welche einen Theil der zu unterst befindlichen Rindemasse heben und auf deren Oberfläche ausschütten. Nach Vaughn Machine Comp. (D. R. P. Nr. 108818).

Verfahren zur Umwandlung von Gerbholzextracten, besonders Quebrachoextract, in Producte, welche sich in Wasser leicht und vollständig lösen, von V. Pozzo (D. R. P. Nr. 109581), besteht darin, dass man Gerbextracte, beispielsweise gewöhnliches Quebrachoextract von 25° B., mit einer etwa 5 Proc. betragenden Menge eines Ketons bei einer von der Natur des Ketons abhängigen Temperatur von 100 bis 150° behandelt. 100 k Quebrachoextract zu 25° B. werden z. B. mit 5 k Aceton einer Temperatur von 135° ausgesetzt.

Schnellgerbeverfahren von W. Bauer (D. R. P. Nr. 112684) stellt eine Combination einzelner, für sich bereits bekannter Verfahren dar, durch deren systematische Aneinanderreihung der ganze Gerbprocess wesentlich vereinfacht und abgekürzt werden soll. Die das Verfahren im Wesentlichen kennzeichnenden Arten sind: die aufwärts gerichtete gleichmässige Bewegung der Gerbbrühe, die Erwärmung der letzteren, das Innehalten einer bestimmten Concentration der Gerbflüssigkeit durch selbstthätige continuirliche Verstärkung derselben und die Klärung der Flüssigkeit. Zur Ausführung des Verfahrens dient eine Anlage, welche aus einer Klärbatterie, einer Extractbatterie und einer Anzahl von hintereinander stehenden Gerbbottichen besteht. Die in den beiden Batterien enthaltenen Flüssigkeiten vereinigen sich in einem Bottich, in welchem sie gemischt und durch eine Dampfschlange erhitzt werden. Wenn das Gemisch die nöthige Concentration und Temperatur erlangt hat, lässt man die fertige Gerbbrühe durch einen Hahn in den ersten Gerbbottich einlaufen. Ist dieser beinahe gefüllt, so läuft die Brühe durch ein Rohr in den nächsten Bottich u. s. f. In diesem mit Rührwerk versehenen Bottichen werden die Häute in entgegengesetzter Richtung zur Gerbbrühe durch letztere nach einander hindurchgeführt, so dass die in dem dem Mischbottich zunächst stehenden ersten Bottich befindliche con-

centrirte warme Gerbbrühe nur mit Häuten in Berührung kommt, welche bereits einen grossen Theil Gerbstoff aufgenommen haben. Aus dem letzten der Gerbbottiche wird die geschwächte und abgekühlte Brühe durch eine Pumpe in die Klärbatterie zurückbefördert, so dass ein continuirlicher Umlauf der Brühe stattfindet. Das Verfahren, welches die Vorzüge des alten Lohgerbverfahrens mit denen der Extractgerbung vereinigt, eignet sich für alle Sorten Leder, welche mit vegetabilischen Stoffen gegerbt werden sollen, gleich gut.

Gerbverfahren unter gleichzeitiger Anwendung von Formaldehyd und Säure. Nach R. Combret (D. R. P. Nr. 112 183) werden die Häute in Brühen eingebracht, welche unter Ausschluss aller anderen Gerbmittel Formaldehyd neben freier Säure enthalten. Nach Maassgabe des fortschreitenden Gerbprocesses wird der Formaldehydgehalt stufenweise erhöht, während der Säuregehalt in gleichem Maasse zurücktritt. Der Gehalt an Formaldehyd und Säure wird in den Grenzen 1 bis 25 bez. 25 bis 1 Proc. gehalten. Um dem Leder die jeweilig gewünschte Färbung zu verleihen und es im Aussehen den in bisher üblicher Weise erzeugten Ledersorten ähnlich zu machen, werden die mit der Formaldehydsäuremischung fertig gegerbten Häute und Felle mit Gerbmaterialien bez. färbenden Substanzen behandelt.

Enthaaren von Häuten und Fellen mittels für diesen Zweck bekannter Chemikalien bei gleichzeitiger Anwendung des elektrischen Stromes. Um nach G. D. Burton (D.R.P. Nr. 108 510) Häute schnell zu enthaaren, werden sie in eine Lösung von Aetzkalk gebracht, dem zweckmässig Schwefelarsen und in gewissen Fällen auch Alaun hinzugefügt sein kann, und der Wirkung eines elektrischen Stromes ausgesetzt.

Gerben und Färben von Häuten und Fellen unter Benutzung des elektrischen Stromes. Nach G. D. Burton (D. R. P. Nr. 108 428) werden die Häute in ein Gerbbad eingehängt, dem gleichzeitig Farbstoffe zugesetzt sind. Unter Zuhilfenahme des elektrischen Stromes werden die Häute gleichzeitig gegerbt und gefärbt. Der Farbstoff kann auch erst nach erfolgter Gerbung dem Farbbad zugesetzt werden.

Vorrichtung zum Gerben von Häuten mit Hilfe des elektrischen Stromes. Nach R. P. Andersen (D. R. P. Nr. 110 771) sind die zu gerbenden Häute an einem drehbaren Gestell senkrecht zur Drehungsachse des Gestelles aufgehängt. Um Störungen in der Bewegung der Zonen bei senkrecht gegen die Hautfläche gerichteten elektrischen Strömen zu vermeiden, werden die Häute continuirlich gedreht.

Gerben unter Benutzung elektrischen Gleichstromes. Nach H. Zerenner (D. R. P. Nr. 107 866) wird die Stromrichtung des zum Gerben von Häuten benutzten elektrischen Gleichstromes entsprechend dem wachsenden Widerstand periodisch umgekehrt. Der Strom ist stets senkrecht auf die Flächen der ausgespannten Häute gerichtet. Die Umkehr der Stromrichtung erfolgt höchstens vier Mal in der Minute. Durch diese Maassnahme soll die Zersetzung der Gerbsäure

in Gallussäure, welche bei der Benutzung von Gleichströmen eintritt, vermieden werden.

Rührwerk für Gerbebrühen u. dgl. nach P. Hemmer (D. R. P. Nr. 109 916) und H. R. Diehl (D. R. P. Nr. 108 154 u. 108 322).

Schnellgerbverfahren unter abwechselndem Erwärmen und Abkühlen der Brühe. Nach O. Natusch (D. R. P. Nr. 110 620) werden die Häute in Brühen eingehängt bez. eingelegt, welche in bekannter Weise durch Abkochen von vegetabilischen Gerbstoffmaterialien erhalten werden. Die Brühen werden abwechselnd auf etwa 40° erwärmt und wieder nahezu auf die Temperatur der die Brühe umgebenden Atmosphäre abgekühlt.

Zum Gerben werden nach U. v. Günzburg (D. R. P. Nr. 106 235) die Häute in ein Bad von Aluminiumsulfitbad gebracht.

Gerbverfahren für poröse Häute, insbesondere für Hasenfelle. Um nach A. Durand (D. R. P. Nr. 106 041) die Porosität der Hasenhäute aufzuheben und letztere zur Verwendung für industrielle Zwecke geeignet zu machen, werden die Häute nach den üblichen Vorbehandlungen einer Angerbung mit Oel unter gleichzeitiger Walkung, aber unter Ausschluss einer Gährung unterworfen. Alsdann werden die Häute mit einer Nahrung, in welcher Leim nicht fehlen darf, behandelt, worauf die Häute, falls sie geschmeidig sein sollen, einer zweiten Behandlung mit Oel und einer zweiten Walkung unterworfen werden. Die die Poren der Hasenhäute schliessende Nahrung besteht aus einer Lösung von Alaun, Kochsalz und Lederleim, welche mit Weizenmehl und Eigelb gemischt ist.

Gerben und Zurichten von Schafleder. Um nach F. Kornacher (D. R. P. Nr. 106 042) Schafleder mit einem besonders schönen und haltbaren Narben zu versehen, wird die nur oberflächlich durchgegerbte Haut in nassem bez. halbtrockenem Zustande in bekannter Weise zugerichtet und mit dem Narbendessin versehen; sodann erfolgt die Fertiggerbung nach irgend einem bekannten Verfahren, worauf das Leder ein zweites Mal zugerichtet wird.

Schnellgerbung von Haut mittels combinirter Chrom- und vegetabilischer Gerbung. Um nach L. Koch (D. R. P. Nr. 107 959) Wichsleder mittels combinirter Chrom- und vegetabilischer Gerbung zu erhalten, wird die rohe Haut nach einander mit einer Lösung von basischem Chromalaun, basischem Chromoxychlorid und vegetabilischem Gerbstoff behandelt.

Unschädlichmachen der bei der Gerbung mittels Pikrinsäure im Leder zurückbleibenden freien Pikrinsäure. Um nach F. Wartenberger (D. R. P. Nr. 107 109) die bei der Gerbung mittels Pikrinsäure im Leder zurückbleibende freie Pikrinsäure unschädlich zu machen, wird das fertig gegerbte Leder in ein Bad von unterschwefligsaurem Natron gebracht.

Fabrikation von Leder. Nach J. Pullmann (D. R. P. Nr. 111 408) werden die Häute in eine rotirende Trommel gebracht, in

welche nach und nach eine in Wasser gelöste Mischung von Formaldehyd u. s. w. mit einem alkalischen Salz, wie Natriumcarbonat oder Calciumoxyd u. dgl. eingeführt wird.

Leder, insbesondere minderwerthiges Leder, kernig und wasserdicht zu machen. Nach J. Baetz (D. R. P. Nr. 111252) wird, nachdem die Narbenseite des Leders zum Schutze seiner Farbe mit Dextrin, dem ein oxalsaures Salz zugesetzt sein kann, überzogen ist, das Leder getrocknet und mit einer Lösung von Guajakharz und eventuell anderen Harzen, z. B. Bernstein und Colophonium, in Alkohol oder Aether imprägnirt. Nach erfolgter Imprägnirung wird die Dextrinschicht wieder entfernt.

Erzeugung echter gelber bis brauner Färbungen auf Leder mittels Titansalzen. Nach C. Dreher (D. R. P. Nr. 106490) erhält man durch Behandlung von lohgarem, mithin viel Tannin enthaltendem Leder mit Titansalzen, z. B. Titan-Ammonium-Oxalat oder Titan-Kalium-Fluorid, sehr schöne und sehr echte ledergelbe Töne, welche durch chromsaure Salze oder Kupfersalze abgetönt werden können. Diese Färbungen widerstehen nicht nur allen Witterungseinflüssen, Strassenstaub und Schweiss, sondern sind auch reibecht und können ohne Schaden mit Seifen- oder Soda-Lösung abgewaschen oder abgebürstet werden, was bei den wie bisher mittels künstlicher Farbstoffe, besonders basischer Anilinfarbstoffe, wie Chrysoïdin, Bismarckbraun, Vesuvin und Phosphin, hergestellten Lederfärbungen für Schuhwerk nicht möglich war.

Färben von Leder. Nach R. Rieder (D. R. P. Nr. 110368) werden Lederhäute oder Felle mit der Fleischseite auf dünnen Platten aus Zink durch ein Klebmittel, z. B. Stärkekleister, Carragheenmoos oder Leinsamenabsud oder einfach durch Andrücken in nassem Zustande dicht aufliegend befestigt, mit den Platten in einem Färbebottich in Reihen aufgehängt und unter Bewegung der Platten oder auch der Farbbrühe ausgefärbt und eventuell in demselben Bottich gespült und durch Walzen abgepresst.

Färben von Leder durch Aufpressen einer mit wasserlöslichen Farben bedruckten Unterlage. Nach Société délainage verviétois Peltzer & Cp. (D. R. P. Nr. 113417) bedeckt man das befeuchtete Leder mit der Farbseite einer Unterlage, z. B. von Papier, welche mit einem in Wasser löslichen Farbaufdruck versehen ist, und hält es mit der Unterlage einige Zeit unter Druck, wobei die Färbung in die Fasern des Leders eindringt, im Gegensatz zum bekannten Abziehverfahren, bei welchem ein Farbhäutchen aufgebracht wird, welches leicht wieder durch Schaben entfernt werden kann.

Marmoriren von Leder unter Benutzung von Aetzreserven und Theerfarbstoffen. Nach W. Collin (D. R. P. Nr. 114390) wird die Lederoberfläche mit Wasser angefeuchtet und der Ueberschuss der Feuchtigkeit durch Reiben mit einem trockenen Tuche u. s. w. entfernt. Sodann werden diejenigen Stellen der Oberfläche, welche am Schlusse der Behandlung (also nach dem Färben) hell erscheinen sollen, mit Alaun-

lösung (oder Zinnchloridlösung) betupft, bespritzt oder bepinselt. Alsdann lässt man die Lederoberfläche bei gewöhnlicher Temperatur trocknen. Darauf überzieht man das Leder mit einer verdünnten Alkalilauge (Natronlauge, Kalilauge), was nur den Zweck hat, die Poren des Leders zu schliessen. Dies ist aus dem Grunde wichtig, damit die später aufzutragende Farbe nicht in das Leder eindringt und schwarze Flecken hervorruft. Man nimmt sodann die überschüssige Alkalilauge durch Reiben fort und spritzt auf die feuchte Unterlage eventuell nochmals Alaunlösung (oder Zinnchloridlösung) auf, um die gewünschten hellen Stellen für die Marmorirung ganz besonders stark hervortreten zu lassen. Nachdem abermals die Lederoberfläche vollkommen trocken geworden ist, wird das Leder mit einer Lösung der betreffenden Theerfarbe überrieben. Die mit Alaunlösung bez. Zinnchloridlösung gebeizten Stellen nehmen die Farbe nicht an, und bleiben demnach hell, wodurch eine Marmorirung erzielt wird. — Nicht selten ist die zu decorirende Oberfläche mit den Contouren eines Bildes versehen, welches durch Lederschnittarbeit u. s. w. in das Leder eingezeichnet ist. Um das Bild zu schützen und von der vorstehend beschriebenen Behandlung auszuschliessen, muss man dasselbe in üblicher Weise mit einer entsprechend zugeschnittenen Deckschablone bedecken. Man kann auch vorher oder nachher das Bild nach bekannten Methoden decoriren und erhält auf diese Weise ein Bild mit marmorirtem Hintergrunde.

Die Chromgerbung bespricht sehr eingehend W. Eitner (Gerber 1900, 1 u. 323). Als Beispiel möge folgendes Verfahren angegeben werden. Die reingemachten Blössen kommen in das bei der vorhergegangenen Partie gebrauchte Chromatbad und werden darin je nach Art des Hautmaterials 1 bis 3 Stunden gehaspelt; dann werden sie in ein frisch gestelltes Chromatbad umgezogen, das alte Bad aber weggegossen. Für das frische Chromatbad wurde für je 1 k Blösse 4 *l* Wasser und 40 g Bichromat gerechnet. Das Bichromat wird mit der 5fachen Menge Wasser heiss aufgelöst und wenn das Salz gelöst ist, wird dieselbe Menge an 40proc. Salzsäure, wie für das Bichromat, also auf 40 g Bichromat 40 g Salzsäure der Lösung zugegossen. Von dieser Lösung wird die Hälfte in das für das frische Bad bestimmte Wasser gebracht, dann werden die Felle eingelassen und wieder 1 bis 3 Stunden gehaspelt. Nach dieser Zeit wird die zweite Hälfte der Chromatlösung zugegossen und die Felle die angegebene Zeit darin weiter behandelt. Wenn die Felle in der angegebenen Weise richtig chromirt sind, schlägt man sie auf, lässt sie zuerst gehörig abtropfen, dann reckt man sie auf der Tafel oder mittels Maschine aus, worauf dieselben in das Reductionsbad wandern. — Das Reductionsbad wird angestellt, indem man wieder für jedes Kilo Blösse 4 *l* Wasser, welches lauwarm zu sein hat, nimmt, und in dieses das Thiosulfatsalz hineinbringt. Von letzterem werden 105 g für 1 k Blösse gerechnet. Nach einigem Umrühren löst sich das Salz in der Flüssigkeit auf, und wenn dieses geschehen ist, können die Felle in dasselbe eingebracht werden. Man haspelt dieselben 20 bis 30 Minuten

und beginnt dann mit der Zugabe von Salzsäure. An Salzsäure werden 50 g für 1 k Blösse gerechnet. Diese abgewogene Menge Säure wird zum Gebrauch mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt und wird dann in den früher bezeichneten Zwischenräumen portionenweise zugesetzt. Wenn der Reductionsprocess, welcher am besten in einem gedeckten Haspelgeschirr vorgenommen wird, vollzogen ist, nimmt man die Felle aus dem Geschirr, lässt sie abrinnen und bringt sie dann in ein Fass, worin die Umwandlung der neutralen in basische Salze vollendet werden soll. Zu den Fellen wird eine Lösung von 15 g Thiosulfat in $^3/_4$ *l* Wasser auf 1 k Blösse gegeben und das Ganze 1 Stunde laufen gelassen, womit der Gerbprocess nach dem Zweibadsystem beendet ist.

Alte und neue Kuhledersorten bespricht eingehend W. Eitner (Gerber 1900, 197).

Kothbeize. Nach J. Wood (Ledermarkt 1, 43) wird die „beizende" Wirkung des Hundekothes auf die Blösse durch ein Gemisch verdauender Enzyme und salzsaurer Amine ausgeübt. Jene Bakterien, welche beizende Enzyme absondern, sind nicht verflüssigende (peptonisirende) Bakterien. Als günstiges Nährmedium erwies sich das aus 10 g Gelatine, 5 g Milchsäure (wasserfrei) und 100 cc Wasser durch 3stünd. Digeriren im geschlossenen Gefässe auf dem Wasserbade erhaltene Product, welches eine Lösung hauptsächlich von milchsauren Glutinpeptonen, Propeptonen und einfacheren stickstoffhaltigen Körpern darstellt und nach dem Neutralisiren mit Natriumcarbonat und Versetzen mit etwas Kaliumphosphat gebrauchsfähig ist. Mischculturen verschiedener Bakterien wirken besser als einfache Reinculturen. Die Wirkung der Beize wird beschleunigt durch activen Bakterienwuchs in der Flüssigkeit. Fein vertheilte feste Körper in der Beize wirken, vielleicht durch eine Art Massenwirkung, als „Ueberträger" der Enzyme; filtrirte Hundekothbeize hat geringere Wirkung als unfiltrirte. Es ist vollständig möglich, eine Beize mit den hauptsächlichsten Eigenschaften der Kothbeize herzustellen, wenn man die erforderlichen Enzyme durch Gährung producirt und denselben dann die Aminverbindungen zusetzt.

Aufnahme von Chromsalzen durch Haut. H. R. Procter berichtete in der Märzsitzung der Soc. Chem. Industrie über Versuche von Griffith. Es wurden 100 g nasse Haut in einem Bade, welches 10 g Chromalaun und so viel kohlensaures Natrium enthielt, dass das Atom- (bez. Molecül-)verhältniss zwischen Chrom und SO_3, welches noch in Vereinigung blieb, 2 : 1,75 betrug. Nach dem Gerben wurde das Leder gewaschen, getrocknet und mit kohlensaurem Natrium befeuchtet und verbrannt. Der Rückstand wurde mit kohlensaurem Natrium erhitzt, und Chrom und Schwefelsäure in der Schmelze genau bestimmt. Da die Haut etwa 0,3 Proc. Schwefel enthält, welcher beim Schmelzen mit Alkalien in schwefelsaures Alkali übergeht, musste eine Correction angebracht werden. Das Gerben wurde gleichfalls mit derselben Lösung unter Zusatz von Chlornatrium vorgenommen und die Analyse in derselben Weise ausgeführt. Folgende Tabelle enthält die Resultate:

Procentgehalt, berechnet auf bei 100° getrocknetes Leder.

	Ohne Zusatz von Salz. Es wurden 20,07 g getrocknetes Leder erhalten:			Mit Zusatz von Salz. Es wurden 20,74 g getrocknetes Leder erhalten:		
	Einfach gewaschen	Durch Boraxlösung ausgezogen	Im Leder verblieben	Einfach gewaschen	Durch Boraxlösung ausgezogen	Im Leder verblieben
Cr . .	3,6	—	3,6	3,0	—	3,0
SO_4 .	5,0	3,0	2,0	4,2	2,5	1,7
Cl . .	—	—	—	0,7	0,5	0,2
Lederfaser	91,4	—	—	92,1	—	—

Gerbebrühen für lohgares Leder. Nach J. Jettmar (D. Gerberzg. 1900, 131) hat sich der Grundsatz, die Häute in schwachen Brühen anzugerben, die Stärke allmählich zunehmen zu lassen und in den stärksten Brühen fertig zu gerben, bei der amerikanischen Methode zur Angerbung von Sohlleder, bei dem Durio'schen Schnellgerbverfahren und dem Differenzgerbverfahren nicht als richtig erwiesen.

Zu Gerbmittelanalysen macht Paessler (Z. angew. 1900, 319) Bemerkungen.

Werthbestimmung der Gerbstoffextracte bespricht Eberle (Z. angew. 1900, 1196). Darnach wurden drei Bestimmungen ausgeführt: Zunächst wird ein Theil des Extractes (10 g) zur Wasserbestimmung nach der gewohnten Weise verwendet. Die Trocknung geschieht in einem Trockenschranke bei 100/105° bis zur Gewichtsconstanz. Alsdann wird ein weiterer Theil des Extractes (man rechnet von festen Extracten 9 bis 10 g, von flüssigen je nach der Concentration 14 bis 21 g) in heissem Wasser aufgelöst, die Lösung auf 1 *l* verdünnt, auf Zimmertemperatur abgekühlt, und durch ein trockenes Faltenfilter von den sich absetzenden unlöslichen Bestandtheilen in eine trockene Glasflasche filtrirt. In einem bestimmten Theile dieser Extractlösung wird hierauf die darin enthaltene Trockensubstanz einerseits vor und andererseits nach dem Ausfällen des Gerbstoffs durch Hautpulver bestimmt. Die Differenz zwischen der Extractmenge vor dem Ausfällen mittels Hautpulver und der Menge Nichtgerbstoffe, die nach dem Ausfällen mit Hautpulver sich ergibt, ist dann als gerbende Substanz in Rechnung zu nehmen. Das Ausfällen des Gerbstoffes geschieht unter Benutzung der sog. Procter'schen Glocke oder des Schreiner'schen Apparates, welche Glasgefässe verschiedener Construction vorstellen, die mit Hautpulver gefüllt sind und durch die die Gerbstofflösung durchfiltrirt wird.

Zur Gerbstoffbestimmung wird nach L. Specht und F. Lorenz (Chemzg. 1900, 170) das gerbstoffhaltige Material mit Brechweinstein und Safranin im Ueberschuss gefällt und das überschüssige Safranin mit Hyposulfit zurücktitrirt. Der Titer des Hyposulfits ist auf Safranin gestellt. Die bei der Titration verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter gibt die unverlackte Safraninmenge, und die Differenz dieser mit

der ursprünglich angewendeten Menge das zur Lackbildung verbrauchte Safranin und damit auch die Werthigkeit des Gerbstoffes. Um diesen relativen Werth in Zahlen umsetzen zu können, ist es erforderlich, ein Tannin von bekanntem Procentgehalt als Typ unter genau gleichen Verhältnissen zu bestimmen.

Zur Bestimmung der freien Säure in Gerbebrühen werden nach B. Weiss (Gerber 1900, 269) 100 cc der am Rückflusskühler gekochten und nach dem Erkalten klar filtrirten Brühe in einem 1 *l* fassenden Kolben aus Jenaer Glas gebracht, mit Wasser auf etwa $^3/_4$ *l* verdünnt und mit einer angemessenen Menge $^1/_2$ normaler Natronlauge stark übersättigt. Nachdem man in einen 2. Kolben genau so viel titrirter Salzsäure gebracht hat, als der zugesetzten Natronlauge entspricht, bringt man diesen Kolben an das Ende des Kühlers als Vorlage, den ersten Kolben verschliesst man mit einem doppelt durchbohrten Stöpsel, durch dessen eine Bohrung das im aufsteigenden Theile mit 2 kugelförmigen Erweiterungen versehene Dampfableitungsrohr an den Kühler geht, durch die andere Bohrung hat man bis nahe an den Boden des Kolbens ein mit einem Hahne versehenes Trichterrohr gesteckt. Man füllt nun hier die nöthige Menge 10proc. reiner Ammonsulfatlösung ein, spült mit etwas Wasser nach, schliesst den Hahn und erwärmt zum Sieden. Nachdem man etwa 1 Stunde in nicht zu schwachem Kochen erhalten hat und etwa $^1/_2$ *l* Flüssigkeit übergegangen ist, kann man sicher sein, dass alles Ammoniak überdestillirt ist. Man entfernt jetzt den Vorlagekolben und titrirt den Salzsäurerest mit der gleichen Natronlauge, wie oben, bis zur Neutralisation. Die Anzahl der nun verbrauchten Cubikcentimeter Lauge, multiplicirt mit dem auf Essigsäure berechneten Titer derselben, ergibt die Menge der in Cubikcentimeter Brühe vorhandenen, freien Säure ausgedrückt in Grammen Essigsäure.

Zur Gerbstoffbestimmung in säurehaltigen Brühen werden nach V. Bögh (D. Gerberzg. 42, 139) 50 cc der klar filtrirten Brühe zur Trockne verdampft, bei 100 bis 105° getrocknet und gewogen. Wenn der Rückstand über 0,4 g beträgt, so verdünnt man die Brühe entsprechend und schüttelt dann die ursprüngliche oder verdünnte Brühe mit 3,5 g Hautpulver nach Palmer. 50 cc des Hautfiltrats werden ebenfalls eingedampft, getrocknet und gewogen. Der Eindampfungsrückstand von 50 cc der ursprünglichen Brühe wird dann in kochendem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen mit 20 bis 50 cc einer 0,2proc. Gelatinelösung versetzt und mit $\frac{n}{10}$-Natronlauge unter Verwendung von Lackmuspapier titrirt. Die gefundene Menge Säure, als Milchsäure berechnet, gibt, vom Eindampfrückstande abgezogen, den Gehalt der 50 cc Brühe an „säurefreien löslichen Stoffen“. Ebenso, nur ohne Gelatinezusatz, wird der Gehalt des Eindampfungsrückstandes des Hautfiltrats an „säurefreien löslichen Nichtgerbstoffen“ bestimmt. Die Differenz der säurefreien löslichen Stoffe und löslichen Nichtgerbstoffe gibt die Menge der „gerbenden Substanz“ in 50 cc Brühe.

Herstellung von künstlichem Leder. Nach Wirth & Cp. (D. R. P. Nr. 111 654) wird das Bindemittel, welches als „Linoleum-Cement“ zum Binden des Korkes im Linoleum bekannt ist und aus unter Zusatz von Harz oxydirtem Oel besteht, mit Benzol oder einem anderen flüchtigen Lösungsmittel behandelt, wodurch es aufquillt, und in einem mit Steinen gefüllten Rollfass zu einer Flüssigkeit zerrieben, wozu etwa 8 Stunden erforderlich sind. Mit der so erhaltenen emulsionsartigen Flüssigkeit tränkt man Fasermaterial, z. B. Gewebe, Filze, Watte oder Fliess, verdunstet das flüchtige Lösungsmittel und verdichtet das erhaltene Product durch starkes Pressen zwischen Walzen oder Platten.

Herstellung von künstlichem Leder in Blattform nach Roulleau (D. R. P. Nr. 109 846).

Herstellung von Radreifen aus gegerbter Schweinehaut. Nach J. Muir (D. R. P. Nr. 113 850) hatten die bisher bekannten Lederreifen den Nachtheil, dass sie der schnellen Abnutzung und dem Zusammenpressen nur geringen Widerstand leisten konnten. Diesen Missständen soll dadurch abgeholfen werden, dass man zur Herstellung der Reifen Schweinehaut verwendet, welche in folgender Weise behandelt wird: Die entweder gar nicht oder nur theilweise von den Borsten befreite Schweinehaut wird, nachdem sie nach der üblichen Vorbereitung in bekannter Weise gegerbt ist, in Stücke von geeigneter Grösse und Gestalt zerschnitten. Diese Stücke werden dann derart aneinander gepresst, dass die Borstenwurzeln bez. die Borsten in die benachbarten Lederstücke eindringen. Schliesslich wird der Reifen mit wasserdicht machenden Stoffen unter hohem Druck behandelt.

Vergoldung, Versilberung oder andere Metallirung auf thierischen Membranen. Nach W. v. Miller (D. R. P. Nr. 114 404) wird der gewaschene und entfettete Darm mit einer Chromgelatinelösung bestrichen und darauf Blattgold, Blattsilber u. s. w. gelegt. Hängt man nun den metallisirten Darm mit der nicht metallisirten Seite gegen die Sonne oder gegen künstliches Licht mit chemisch wirksamen Strahlen, so erhärtet das Klebmittel, und das Metall hält fester, als es mit einem der bisher in Anwendung gekommenen Klebmittel ermöglicht werden konnte.

Ledérersatzmittel für Schuhsohlen. Nach B. Reichelt (D. R. P. Nr. 113 896) wird Filz oder verfilztes Gewebe mit einer Mischung von Steinkohlentheer und ungelöschtem Kalk getränkt und nach dem Trocknen mit einer Anstrichmasse aus Leim, Essigsäure, Terpentin, Zucker und Spiritus überzogen.

Leim. Vorrichtung an Leimschneidemaschinen von C. Wolff (D. R. P. Nr. 109 391) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Leimblöcke durch federnde, verstellbare Transportriemen gegen stufenförmig über einander angeordnete, feststehende Messer geführt und zerschnitten werden.

Verfahren zum schnellen Trocknen von Gelatine von T. Lomas (D. R. P. Nr. 112 117) ist dadurch gekennzeichnet, dass

man Gelatine im dickflüssigen Zustande durch eine gelochte Platte presst und darauf unter den Einfluss von Hitze bringt.

Zerschneiden von Leimblöcken. Nach R. Arens (D. R. P. Nr. 114406) werden die Leimblöcke freiliegend unter Wasser zerschnitten. Zur Ausführung des Verfahrens wird ein durch eine Kolbenstange mit einem in einem Cylinder spielenden Kolben verbundenes Schneidwerkzeug derart angeordnet, dass es bei dem durch die Einwirkung von Dampf o. dgl. erfolgenden Niedergang in den Kasten eintritt und den Leimblock zerschneidet. — Herstellung von Gelatinefäden nach Ch. Dye (D. R. P. Nr. 106293).

Unlöslichmachen von Caseïn, Albumosen und den flüssigen Umwandlungsproducten des Leims und der Gelatine. Nach Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 107637) lässt sich das durch Pat. 99509 geschützte Verfahren zum Unlöslichmachen des Albumins und albuminartiger Stoffe mittels Formaldehyds auch auf andere Eiweisskörper anwenden; so können Caseïn, Albumosen und die flüssigen Umwandlungsproducte des Leims und der Gelatine nach dem erwähnten Verfahren unlöslich gemacht werden. Die unlöslichen Verbindungen des Formaldehyds mit den genannten Eiweissstoffen sollen in Form von Schichten bez. Ueberzügen zu technischen Zwecken Verwendung finden, z. B. in der Photographie, in der Verbandstofftechnik u. s. w.

Verfahren, Gelatinefolien zum Ueberziehen mit einer irisirenden Schicht geeignet zu machen, von E. Heusch (D. R. P. Nr. 113114) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Gelatinefolien vor dem Eintauchen in das Irisirbad mit einer Isolirschicht von Kreide, Baryt, Metallbronze, Holzfaserstoff, Zinkweiss o. dgl. überzogen werden. Man giesst eine Nitrocelluloselösung, am besten eine Mischung von 1 Th Nitrocellulose, 75 Th. 95proc. Spiritus und 20 Th. Aether in ein Gefäss mit Wasser, am besten mit möglichst kleinem Wasserspiegel, und taucht die präparirten Blätter in dieses Bad ein. Wenn man diese Blätter aus dem Bade herauszieht, bildet sich eine feine, dünne Haut, welche beim Trocknen die bekannten irisirenden Regenbogenfarben zeigt. Das die Irisirwirkung hervorbringende Bad kann auch von anderer Zusammensetzung sein; ein Zusatz von Benzin ergibt schöne Erfolge, ebenso ein Bad, bestehend aus ungefähr 10 Th. Kaliumsilicat in 90 Th. Wasser gelöst.

Herstellung künstlicher Blätter. Nach Vereinigte Gelatine-Gelatoidfolien- und Flitterfabriken (D. R. P. Nr. 114405) wird das nachzuahmende natürliche Blatt mit entsprechend gefärbter Gelatine überzogen. Nach dem Trocknen der Gelatine springt diese von selbst ab und ergibt zwei Blätter von der Gestalt und Aderung des natürlichen Blattes.

Herstellung eines Ersatzes für Leim aus Stärke. Nach Brüder & Cp. (D. R. P. Nr. 114978) wird Stärke in kaltem Zustande mit einer Lösung von Kalium- oder Natriumhypochlorit an-

gerührt. Die durch Einwirkung des Hypochlorits auf die Stärke entstandene Masse setzt sich mit der Zeit zu Boden, worauf die darüber stehende Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand selbst aber durch Erwärmen auf 50 bis 100° getrocknet wird.

Zur Herstellung eines Klebmittels werden nach M. Baum (D. R. P. Nr. 109 666) 650 g Wasserglas von 1,37 spec. Gew. mit 85 g Borax auf dem Wasserbade erwärmt und dann unter Umrühren 35 g Natronlauge (spec. Gewicht 1,33), 130 g Talcum und 100 g Schlämmkreide beigemengt. Nach tüchtigem Umrühren der warmen Mischung lässt man diese erkalten und einige Tage stehen. Von dem nicht verwendbaren Bodensatz wird die überstehende, milchige Flüssigkeit abgegossen; diese ist nach etwaiger Verdünnung sofort verwendbar.

Holzconservirung.

Imprägniren von Holz u. dgl. Um nach J. Schenkel (D. R. P. Nr. 113 419) die Brennbarkeit des Holzes zu vermindern, wird letzteres mit einer Lösung von Chlorcalcium und Kalkhydrat in Wasser imprägnirt.

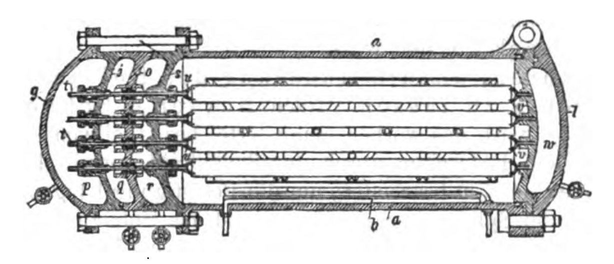
Imprägniren von Holz. Nach C. Petraschek (D. R. P. Nr. 110 967) wird das zu imprägnirende Holz mit einer mit Eisenfeilspänen oder metallischem Zink vermischten wässerigen Lösung von Borsäure und Borax gekocht. Das Verfahren kann auch in zwei getrennten Phasen ausgeführt werden, indem das zu imprägnirende Holz zunächst mit einer wässerigen Lösung von Borsäure und Borax und hierauf mit einer mit Eisenfeilspänen oder metallischem Zink vermischten Borsäurelösung gekocht wird.

Zum Imprägniren von Holz wird nach H. V. Simpson (D. R. P. Nr. 109 324) das Holz mit einer 15proc. Lösung eines Gemisches von ungefähr 4 Th. phosphorsaurem Ammoniak, 12 Th. schwefelsaurem Ammoniak, 2 bis 3 Th. eines wasserlöslichen Zinksalzes behandelt. Bei den angegebenen Mengenverhältnissen soll eine Abscheidung von phosphorsaurem Zink nicht stattfinden.

Vorrichtung zum Imprägniren von Holz nach G. F. Lebioda (D. R. P. Nr. 110 422 u. 114 277). Die Vorrichtung besteht aus einem Behälter *a* (Fig. 87), welcher an einem Ende mit einem Deckel *l* geschlossen wird, der mit einer Anzahl in glockenartige Schneiden *v* auslaufender Röhren ausgestattet ist. Als Verschluss am andern Ende des Behälters dient ein Deckel *g* mit drei Einsätzen *j*, *o*, *s*, von denen der mittlere Einsatz *o* eine entsprechende Anzahl Cylinder zur Aufnahme von Kolben enthält, an welchen die ebenfalls in glockenartige Schneiden *u* auslaufenden, durch die Einsätze *j* bez. *s* mit Stopfbüchsen hindurchgeführten Rohre *t* befestigt sind. Beim Eintritt eines Druckmittels in den Raum *q* werden die glockenartigen Schneiden durch den auf die Kolben *k* ausgeübten Druck in die Stirnflächen des zu behandelnden Holzes hinein-, beim Eintritt des Druckmittels in den Raum *r* aber aus

dem Holz herausgetrieben, während von dem zwischen dem Deckel *g* und Einsatz *j* befindlichen Raum *p* aus die Imprägnirflüssigkeit in das Holz hineingepresst werden kann. Um die Imprägnirflüssigkeit auch von der

Fig. 87.



anderen Seite in das Holz eindringen lassen zu können, ist am Deckel *l* ein Hohlraum *w* angeordnet, gleichzeitig kann durch Einführung eines Druckmittels in den Raum *w* das Lösen des fertig behandelten Holzes von den glockenartigen Schneiden *v* bewirkt werden, nachdem die Schneiden *u* aus dem Holz bereits entfernt sind. Zum Heizen der im Cylinder befindlichen Flüssigkeit ist im Innern des Cylinders eine Dampfschlange *b* angeordnet. Die durch eine Hochdruckpumpe in den Raum *p* eingepresste Imprägnirflüssigkeit durchläuft die Röhren *t* und dringt unter dem wachsenden Druck von den abgedichteten Schneiden *u* aus ins Holz und muss dasselbe seiner ganzen Länge nach durchlaufen, um sich schliesslich in die Kammer *w* zu ergiessen.

Apparat zum Imprägniren von Holz. Um nach J. L. Ferrell (D. R. P. Nr. 114 276) beim Imprägniren von Holz und ähnlichen Stoffen mit Flüssigkeiten unter Druck Stösse beim Einpumpen der Flüssigkeit zu vermeiden, welche durch Zerstörung der Zellwände des Holzes eine Verringerung der Festigkeit desselben zur Folge haben könnten, wird zwischen Imprägnirkessel und Druckpumpe ein Accumulator eingeschaltet. In diesem wirkt die Imprägnirflüssigkeit hydraulisch auf einen in einem Cylinder beweglichen Stempel, der nach Maassgabe des zu erzielenden Druckes belastet wird.

Elektrocapillare Tränkung des Holzes. Nach A. L. C. Rodon (D. R. P. Nr. 109 534) erfährt der im Pat. 96 772 beschriebene Apparat eine Abänderung in der Weise, dass der die Anode tragende durchbrochene Blei-Holzboden durch hydraulische Kolben angehoben bez. gesenkt werden kann. — Imprägnirkessel von J. Bleibinhaus (D. R. P. Nr. 106 518).

Maschine zum Eintauchen von Holzpflasterblöcken oder ähnlichen Gegenständen in Theer o. dgl. von J. Mc Sweeney (D. R. P. Nr. 109 149), dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzielung möglichst kleiner Berührungsflächen der Blöcke mit dem dieselben durch die Flüssigkeit führenden Organ dieses die Gestalt eines Radgerippes mit

über dem Radkranz hinaus verlängerten und nach rückwärts gebogenen zinkenförmigen Speichen hat und der halbkreisförmig gebogene Behälterboden mit schmalen Führungsleisten versehen ist, derart, dass die Berührung der Blöcke mit dem Führungsorgan auf zwei Punkte der oberen hinteren Kante und zwei schmale Linien an der Unterseite beschränkt, mithin eine vollständige Tränkung der Blöcke bei sicherer Führung durch die Flüssigkeit erzielt wird.

Verfahren, um die Maserung des Holzes plastisch hervortreten zu lassen. Nach Buyten & Söhne (D. R. P. Nr. 105 084) wird das vorher gemusterte bez. theilweise geschützte Holz nach dem Bearbeiten durch den Sandstrahl vermittels rotirender walzenartiger Bürsten bearbeitet, um die Beseitigung hängengebliebener Sandkörner und Splitter herbeizuführen und das Holz zu glätten.

Verzierungen auf Holz u. dgl. Nach M. Thür (D. R. P. Nr. 108 307) wird bei Herstellung von Fladern in Holz ohne bestimmte Zeichnung der Holzgegenstand mit concentrirter Schwefelsäure überstrichen oder übergossen oder in diese eingetaucht. Nachdem die Säure genügend eingewirkt hat, wird sie mit Wasser ausgelaugt und es werden hierbei die von der Säure angegriffenen weicheren Holztheile (das Frühlingsholz) mit entfernt, während die von der Säure nicht angegriffenen härteren Holztheile (Jahresringe oder Herbstholz) plastisch hervortreten und die Holzstructur scharf wiedergeben. — Will man bestimmte Zeichnungen oder Verzierungen erhalten, so werden die für die Zeichnungen bestimmten Flächen mit säurebeständigem Material, etwa Wachs, Asphalt, überzogen. Nachdem die Säure eingewirkt hat, wird sie ausgelaugt und das Deckmaterial entfernt, es tritt dann die Zeichnung plastisch hervor, die dann beliebig mit Farben behandelt werden kann. — Umgekehrt können die die Zeichnung bildenden Flächen der Einwirkung der Säure ausgesetzt und die übrigen Partien mit einem widerstandsfähigen Material überdeckt werden, so dass in diesem Falle die Zeichnung vertieft erscheint. — Für bestimmte Zwecke kann man die Säure nur an den Contouren der Zeichnung zur Einwirkung bringen, wenn man die gesammte Fläche deckt und die Contouren blosslegt und der Säure zugänglich macht. — Erhabene oder vertiefte Zeichnungen und Verzierungen auf Leder, Celluloid, Pappe oder Cartonpapier werden in gleicher Weise wie auf Holz hergestellt, indem man bestimmte Stellen, welche erhaben erscheinen sollen, deckt, die übrigen dagegen, welche vertieft werden sollen, der Einwirkung der Säure aussetzt. — Das Verfahren kann auch in der Weise durchgeführt werden, dass das zu behandelnde Holz u. s. w. mit Papier oder dgl. überklebt wird, welches die Zeichnung trägt. Als Klebstoff wird hierbei zweckmässig eine Mischung von Leim und Glycerin verwendet. Das Papier wird hierauf an jenen Stellen, welche der Einwirkung der Säure ausgesetzt werden sollen, abgelöst und dann die Behandlung mit Säure in der oben beschriebenen Weise vorgenommen.

Neue Bücher[1]).

C. Arnold: Repetitorium der Chemie. Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medicin wichtigen Verbindungen sowie des „Arzneibuches für das Deutsche Reich" und anderer Pharmacopöen, namentlich zum Gebrauche für Mediciner und Pharmaceuten. (Hamburg, Leopold Voss.)

A. Benninghoven: Die Brauerei-Industrie Deutschlands und des Auslandes. (Berlin-Schöneberg, Selbstverlag des Verf.)

J. Effront: Die Diastasen und ihre Rolle in der Praxis. Deutsche Uebersetzung von M. Bücheler. (Fr. Deuticke, Leipzig und Wien.)

F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie. 2. Band: Organischer Theil. (Leipzig, Otto Wigand.)
Im Druck.

J. Frentzel: Ernährung und Volksnahrungsmittel. (Leipzig, B. G. Teubner.)

G. Gregor: Beiträge zur Untersuchung des Paprika. (Berlin, J. Springer.)

T. F. Hanausek: Lehrbuch der technischen Mikroskopie. (Stuttgart, F. Enke.)
Das mit 256 vortrefflichen Abbildungen versehene Lehrbuch ist besonders allen Untersuchungslaboratorien bestens zu empfehlen.

J. Helot: Le sucre de Betterave en France de 1800 à 1900. (Cambrai 1900.)

Th. Jaensch: Der Zucker in seiner Bedeutung für die Volksernährung. (Berlin, P. Parey.)

J. Jettmar: Handbuch der Chromgerbung. (Leipzig, Schulze & Cp.)

---

1) Der Uebersicht wegen werden alle Bücher, welche nicht dem Verf. des Jahresb. eingeschickt wurden und diejenigen, welche nichts Besonderes bieten, lediglich mit Titel angeführt. F. Fischer.

A. Klöcker: Die Gährungsorganismen in der Theorie und Praxis der Alkoholgährungsgewerbe. Mit 147 Abbildg. (Stuttgart, M. Waag.) Pr. 9 Mk.

Das Buch ist mit besonderer Berücksichtigung der Einrichtungen und Arbeiten gährungsphysiologischer und gährungstechnischer Laboratorien für Studirende und Praktiker verfasst und entspricht diesem Zwecke in vortrefflicher Weise.

Lassar-Cohn: Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. 3. Aufl. (Hamburg, L. Voss.) Pr. 7 Mk.

Der vorliegende erste Theil behandelt die allgemeinen Arbeitsverfahren, welche für Laboratorien in Frage kommen; er kann empfohlen werden.

E. O. von Lippmann: Die Entwickelung der Deutschen Zuckerindustrie von 1850 bis 1900. — Festschrift zum fünfzigjährigen Bestande des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie. Auf Grund der Veröffentlichungen in der Vereinszeitschrift im Auftrage des Directoriums verfasst.

Ein ausgezeichneter Beitrag zur Geschichte der Zuckerindustrie.

G. Lunge: Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks. 4. Auflage, bearbeitet von H. Köhler. (Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn.) 1. Band. Pr. 14 Mk.

Der vorliegende 1. Band ist dem Steinkohlentheer gewidmet, dessen Gewinnung und besonders dessen Verarbeitung und Verwendung. Das Buch ist durchaus empfehlenswerth.

Die Dichte, Ausdehnung und Capillarität von Lösungen reinen Zuckers in Wasser, nach den Arbeiten der Kaiserlichen Normalaichungscommission. (Berlin, J. Springer.)

K. Oppenheimer: Die Fermente und ihre Wirkungen. (Leipzig, F. C. W. Vogel.)

M. M. Richter: Lexicon der Kohlenstoffverbindungen. 2. Auflage der „Tabellen der Kohlenstoffverbindungen nach deren empyrischer Zusammensetzung geordnet“. (Hamburg, Leopold Voss.)

Sämmtliche organische Verbindungen sind hier mit Angabe der betreffenden Literatur übersichtlich geordnet; die sehr verdienstvolle Arbeit ist jedem „Organiker“ bestens zu empfehlen.

J. J. L. van Rijn: Die Glykoside. Chemische Monographie der Pflanzenglykoside nebst systematischer Darstellung der künstlichen Glykoside. (Berlin, Gebr. Borntraeger.) Pr. 10 Mk.

H. Rupe: Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, zugleich als 5. Bandes 4. Gruppe von Bolley-Engler's Handbuch der chemischen Technologie. (Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn.)

Recht gut.

A. F. W. Schimper: Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung der vegetabilischen Nahrungs- und Genussmittel. 2. Auflage. (Jena, G. Fischer.) Pr. geb. 5 Mk.

J. Schmidt: Ueber die Erforschung der Constitution und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide. (Stuttgart, F. Enke.)

F. Schneider: Das Färben und Bleichen von Baumwolle, Wolle, Seide, Jute, Leinen u. dgl. in unversponnenem Zustande, als Garn und als Stückwaare. 2. Auflage. (Berlin, M. Krayn.)

Das in erster Auflage von J. Herzfeld verfasste Buch ist vom Verf. neu bearbeitet und wesentlich verbessert.

P. Schüler und E. Brandeis: Hilfstabelle zur Berechnung der Malzanalyse. (Wien, Selbstverlag.) Pr. 4 Kronen.

G. Schultz: Die Chemie des Steinkohlentheers. 3. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn.)

Der vorliegende 1. Band behandelt in vortrefflicher Weise die Rohstoffe; sobald der Schlussband vorliegt, werden wir darauf zurückkommen.

C. Süvern: Die künstliche Seide. Ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung. (Berlin, J. Springer.)

Gut.

A. Tschirch: Die Harze und die Harzbehälter. (Leipzig, Gebr. Bornträger.)

J. Wiesner: Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. 2. Aufl. (Leipzig, W. Engelmann.) Pr. 5 Mk.

Diese technische Rohstofflehre des Pflanzenreiches ist in jeder Beziehung empfehlenswerth.

Statistik.

Auswärtiger Handel des deutschen Zollgebiets im Jahre 1899 und 1898:
(für 1896 und 1897 s. J. 1898, 224). (1 hk = 100 k.)

In der Ordnung des statistischen Waarenverzeichnisses.

	Einfuhr				Ausfuhr			
	1899		1898		1899		1898	
	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.
Abfälle (besonders Kleie)	10 299 026	82945	8 566 563	67419	1 384 670	13811	1 252 200	1230
Baumwolle und Baumwollenwaaren	3 942 736	331695	4 205 960	336087	1 002 914	263391	938 851	23188
Droguerie-, Apotheker- u. Farbwaaren	12 850 801	257833	14 126 038	230027	7 964 484	366582	7 430 441	33995
Davon [1]):								
Schwefeläther, Collodium	55	4	8	1	8 884	711	4 973	37
Aetherische Oele	4 161	5938	3 644	5435	3 511	3862	2 871	287
Lacke, Lackfirnisse	8 461	1354	9 127	1825	15 110	2418	12 939	207
Maler- u. Waschfarben, Tusche	1 349	142	1 335	140	27 253	3270	22 989	275
Farbholzextracte	35 366	2652	41 601	3120	14 010	1107	11 785	93
Gelatine, Cylinderlack	759	175	935	215	7 548	1887	7 113	177
Leim	33 106	2251	34 391	2339	58 230	4367	48 440	402
Russ	7 111	613	6 991	608	15 916	637	13 767	62
Albumin	2 439	1073	2 610	1253	2 082	500	1 175	28
Alizarin	376	39	392	43	95 869	11312	93 205	1687
Alkaloide	361	2412	342	2736	424	4240	403	403
Anilinöl, Anilinsalze	11 129	1057	7 285	801	122 754	11662	123 603	1359
Anilin- und andere Theerfarbstoffe	10 212	3370	10 286	3754	227 046	74925	197 123	7195
Anthracen	43 652	1746	80 268	3211	2	0	53	
Antipyrin	53	69	14	38	223	379	170	68
Chinarinde	39 231	3531	35 366	2476	1 014	254	943	23
Chinin	140	532	36	119	2 109	8014	2 009	663
Citronensäure	2 907	532	1 683	378	1 193	308	1 180	28
Dividivi	85 216	1619	71 404	1357	16 954	339	11 712	23
Blauholz	287 347	3304	283 389	3401	66 478	831	75 456	98

1) Besonders angeführt sind hier die Waaren, deren Ein- oder Ausfuhrwerth mindesten 500000 Mark Werth entsprechen.

	Einfuhr				Ausfuhr			
	1899		1898		1899		1898	
	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.
Galläpfel . . .	24 976	2978	28 691	3045	1 978	249	943	107
Gerbsäure . . .	587	26	685	27	6 268	1504	5 767	1269
Quebrachoholz-extract . . .	65 941	1649	229 343	5734	58 553	1757	64 253	1928
Andere Gerbstoff-extracte . . .	223 648	5591			19 173	575		
Glycerin, gereinigt	19 046	1809	12 936	1229	46 309	4538	56 835	5570
„ rohes .	91 318	6849	82 685	4961	981	74	2 247	135
Gummi arabicum .	35 481	3279	31 512	2982	11 418	1233	8 936	965
Holzgeist . . .	30 922	2783	26 241	2021	7 364	773	8 207	755
Indigo	11 078	8309	10 362	8290	13 643	7845	9 180	7574
Kalk, holzessigsaurer	141 905	2200	116 058	1683	2 615	41	14 506	210
Campher . . .	10 686	2672	10 711	1928	3 562	1140	4 578	1145
Carbolsäure . .	39 681	1825	40 434	1779	28 503	1482	17 432	872
Catechu	72 371	2388	64 872	2076	11 785	412	11 401	388
Knoppern u. dgl. .	133 243	2945	121 458	2668	12 934	310	6 827	164
Lackfarben . . .	29	7	89	22	9 562	669	9 394	658
Myrobalanen . .	99 452	1193	108 849	1306	12 803	179	7 849	110
Quebrachoholz . .	802 985	4015	1 135 067	6234	11 787	71	11 025	72
Salicylsäure . .	30	8	55	15	4 519	1491	4 595	1379
Steinkohlentheeröle, leichte . .	52 915	1217	59 146	1656	27 548	826	16 112	451
Süssstoffe, künstliche	97	184	—	—	441	926	—	—
Sumach	57 739	1044	62 915	997	2 289	46	4 984	89
Terpentinöl . . .	289 501	16377	260 368	12600	13 829	967	14 235	710
Weinhefe . . .	62 597	1815	50 102	1453	241	7	451	13
Weinstein . . .	20 316	1727	21 998	1870	5 022	753	4 215	632
Weinsäure . . .	1 802	281	726	160	14 085	3042	14 425	3174
Flachs u. dgl. .	2 336 322	93055	2 742 074	94818	581 747	23387	543 154	20287
Getreide u. andere Erzeugnisse des Landbaues .	66 456 605	857320	71 721 641	932080	8 274 244	122331	7 768 678	119429
Haare	162 730	57179	152 228	50910	54 791	34225	50 419	28373
Häute und Felle	1 193 018	187610	1 367 754	184593	523 359	98317	461 742	83163
Holz u. andere Schnitzstoffe	53 293 286	368953	53 013 042	387771	5 626 462	120747	6 074 987	114250
Hopfen . . .	30 715	8663	23 855	9423	76 978	17053	74 276	27135
Kautschuk und Guttapercha	151 765	90517	116 266	67797	104 082	77289	68 574	53976
Kleider u. Leibwäsche . . .	4 174	11838	3 670	10299	103 187	141903	95 973	107379
Leder u. Lederwaaren . . .	116 264	60196	130 826	61158	198 572	166058	173 455	148117
Leinengarn, Leinwand .	231 010	31351	254 942	31805	148 619	26737	128 436	22804
Literarische u. Kunstgegenstände . . .	57 744	44449	53 533	41587	183 544	139207	180 303	135323

	Einfuhr				Ausfuhr			
	1899		1898		1899		1898	
	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.
Material-, Konditorwaaren u. dgl.	13 959 626	691315	13 742 736	693733	17 495 936	369921	17 958 692	374843
Darunter:								
Bier	751 916	9540	689 645	8758	966 812	19594	910 991	18290
Branntwein	124 209	10025	261 773	12728	372 706	11464	382 018	12114
Hefe (ausser Weinhefe)	126	13	138	14	8 741	699	8 802	748
Essig, Essigsäure in Fässern	1805	39	1 685	35	25 283	935	27 619	1050
Essig in Flaschen	87	9	25	2	22 490	1709	19 891	1989
Wein und Most in Fässern	594 689	34012	567 997	32014	134 039	9236	130 640	9018
Schaumwein	27 891	.6275	26 779	6025	18 277	2065	18 011	2035
Wein, ausser Schaumwein	6 697	. 1113	6 691	1108	79 834	10616	79 651	10984
Zucker	11 266	402	10 980	382	9 393 067	203559	10 325 208	212357
Oel, anderweit nicht genannt, und Fette	7 630 243	200338	7 733 010	196785	1 758 728	34233	1 555 193	32116
Papier u. Pappwaaren	427 067	15379	431 650	14586	1 837 503	97293	1 828 025	95915
Pelzwerke	7 891	2322	7 630	2310	5 715	4797	4 256	3978
Schmieröle, mineralische	1 066 243	17593	970 280	15039	11 982	204	13 436	215
Seide u. Seidenwaaren	71 284	200588	66 758	165646	68 968	181247	64 058	158778
Seife und Parfümerien	21 221	2412	13 491	1924	84 430	16668	75 155	14157
Theer; Pech; Harze; Asphalt	2 639 560	35913	2 443 798	38159	932 855	11503	852 860	9872
Thiere u. thierische Producte	1 823 011	175697	1 707 825	143428	112 138	13607	96 711	8334
Vieh	1 574 122	152252	1 493 329	159919	133 205	17291	164 802	18259
	Stück		Stück		Stück		Stück	
Wachstuch, Wachsmusselin, Wachstafft	5 321	1004	5 036	936	9 207	1645	8 336	1427
Wolle u. Wollenwaaren	2 441 417	559640	2 343 519	412655	773 029	359315	748 114	311614

Autoren-Register.

Sach-Register.

Verzeichniss der Deutschen Reichspatente.

Leipzig, Walter Wigand's Buchdruckerei.





